Χημεία

Β΄ Λυκείου

H_2SO_4 H_2S HNO_3 CH_4 $C_6H_{12}O_6$ P_2O_5 H_3PO_4 SO_2 $CaCO_3$ $H_2C=CH_2$ $H-C\equiv C-H$ $CH_3COOC_2H_5$

1

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.1 Διαμοριακές δυνάμεις. Μεταβολές καταστάσεων και ιδιότητες υγρών. Νόμος μερικών πιέσεων

1.2 Προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων
-μείωση της τάσης ατμών
-ανύψωση του σημείου βρασμού
-ταπείνωση του σημείου πήξης
-ωσμωτική πίεση

Ερωτήσεις - προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις τα διάφορα είδη διαμοριακών δυνάμεων (δεσμός υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals) και να αιτιολογείς με βάση αυτές ορισμένες χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των καθαρών ουσιών π.χ. το σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως του νερού.
- Να ορίζεις τι είναι μερική πίεση και να διατυπώνεις το νόμο μερικών πιέσεων του Dalton.
- Να ορίζεις τι είναι προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων και να διατυπώνεις τους νόμους των προσθετικών ιδιοτήτων για αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών διαλυμένων ουσιών.
- Να προσδιορίζεις τη σχετική μοριακή μάζα μιας διαλυμένης ουσίας, εφαρμόζοντας τους νόμους των προσθετικών ιδιοτήτων (ζεσεοσκοπία, κρυοσκοπία, ωσμωμετρία).
- Να εξηγείς τι είναι αντίστροφη ώσμωση και να περιγράφεις την εφαρμογή αυτής στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.
- Να επιλύεις προβλήματα που στηρίζονται στους νόμους των προσθετικών ιδιοτήτων.

Τα ερυθρά αιμοσφαίρια είναι κύτταρα του αίματος που περιέχουν κόκκινη χρωστική. Η κύρια λειτουργία τους είναι να μεταφέρουν οξυγόνο από τους πνεύμονες σε όλους τους ιστούς του σώματος. Έχουν σχεδόν ομοιόμορφο μέγεθος με διάμετρο περίπου 8μm και σχήμα αμφικοίλων δίσκων, όπως δείχνει η μικρογραφία που έχει δώσει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Το ερυθρό αιμοσφαίριο περικλείεται από μια λεπτή μεμβράνη που είναι ημιπερατή. Γι' αυτό αν τα αιμοσφαίρια βρεθούν σε πολύ αραιό διάλυμα (υποτονικό) προσλαμβάνουν νερό, διογκώνονται και αποκτούν σφαιροειδές σχήμα. Αν αυτό συνεχιστεί για πολύ τότε τα αιμοσφαίρια σπάζουν ελευθερώνοντας τα συστατικά τους (αιμόλυση).
Αντίθετα, σε πυκνά διαλύματα (υπερτονικά) χάνουν νερό και ζαρώνουν.

1 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Εισαγωγή

Στο βασικό κεφάλαιο του χημικού δεσμού (Α΄ λυκείου) μάθαμε πώς και γιατί ενώνονται τα άτομα των στοιχείων ***μέσα στο μόριο*** των ενώσεων και των πολυατομικών στοιχείων. Στην ενότητα που ακολουθεί θα μελετήσουμε τι γίνεται ***έξω από τα μόρια***, στο χώρο που τα περιβάλλει. Ποιες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις; Τι συμβαίνει και τα μόρια διατάσσονται με τάξη σε κανονικούς σχηματισμούς και με ελάχιστη κινητικότητα στη στερεά κατάσταση; Πώς αποκτούν μία σχετική ελευθερία κινήσεων και «γλιστρούν» στην υγρή κατάσταση; Πώς φτάνουν στην απόλυτη, σχεδόν, αναρχία της χαοτικής κίνησης στην αέρια κατάσταση;

Κεντρικό σημείο του κεφαλαίου θα είναι, όπως και σε εκείνο του δεσμού, η έννοια της δύναμης και η συμπεριφορά των μορίων τόσο στην καθαρή τους κατάσταση, όσο και μέσα σε μίγματα ομογενή (π.χ. διαλύματα). Στο κεφάλαιο του ***χημικού δεσμού*** μάθαμε πως τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα έλκονται και συγκρατούνται μεταξύ τους στο κρυσταλλικό πλέγμα των ιοντικών ενώσεων, όπως π.χ. στο NaCl. Επίσης, είδαμε, ότι στο μόριο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό ή μοριακό δεσμό και σχηματίζουν ένα σταθερό συγκρότημα. Χαρακτηριστικά τέτοια παραδείγματα είναι το μόριο του (H_2) και του HCl.

Ποιες, όμως, είναι οι δυνάμεις οι οποίες συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους, προσδίδοντάς τους τη στερεά ή την υγρή κατάσταση; Να σημειωθεί ότι στην αέρια ιδανική κατάσταση οι δυνάμεις αυτές θεωρούνται αμελητέες. Πρέπει να τονιστεί ότι ανάμεσα στα μόρια, γενικά, ασκούνται δύο αντιμαχόμενες δυνάμεις. Οι πρώτες, οι οποίες οφείλονται στη θερμική κίνηση των μορίων, τείνουν ν' απομακρύνουν τα μόρια το ένα από το άλλο. Οι δεύτερες, που είναι ηλεκτρικής φύσης, είναι ελκτικές δυνάμεις και τείνουν να φέρουν το ένα μόριο κοντά στο άλλο. Το αποτέλεσμα αυτής της διαμάχης και οι ισορροπίες που αναπτύσσονται καθορίζουν, τη φυσική κατάσταση του σώματος, σε κάθε δεδομένο σύνολο συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης.

• Ενδομοριακοί δεσμοί είναι οι δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα στα μόρια των στοιχείων ή ενώσεων.

• Διαμοριακοί δεσμοί είναι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων.

1.1 Διαμοριακές δυνάμεις
Μεταβολές καταστάσεων και ιδιότητες υγρών
Νόμος μερικών πιέσεων

Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

α. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

β. Δυνάμεις London και

γ. Δεσμός υδρογόνου, που αποτελεί ειδική περίπτωση δυνάμεων διπόλου - διπόλου.

Δεσμοί Van der Waals

1. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

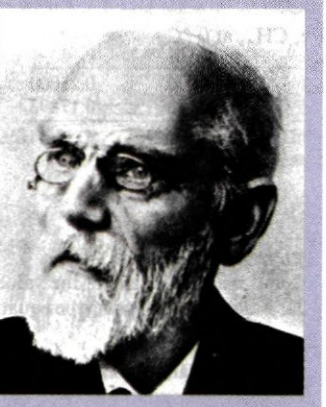
Στο κεφάλαιο του μοριακού δεσμού έχει γίνει λόγος για την πολικότητα των μορίων. Έτσι, στο μόριο του HCl το φορτίο του κοινού ζεύγους των ηλεκτρονίων, μέσω του οποίου γίνεται η σύνδεση των δύο ατόμων, είναι μετατοπισμένο προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του Cl με αποτέλεσμα την εμφάνιση κέντρου αρνητικού φορτίου σ' αυτό (σύμβολο δ^-). Η μετατόπιση αυτή δημιουργεί επίσης θετικό φορτίο στο άλλο άκρο του μορίου, που είναι το άτομο του H (σύμβολο δ^+). Το μόριο δηλαδή του HCl είναι πολικό και συμπεριφέρεται ως ***ηλεκτρικό δίπολο***, χαρακτηριστικό μέγεθος του ο ποίου είναι η ***διπολική ροπή, μ***. Όταν δύο πολικά μόρια π.χ. μόρια HCl βρεθούν με κατάλληλο προσανατολισμό, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, έλκονται μεταξύ τους και πλησιάζουν το ένα στο άλλο. Κατ΄ αυτό τον τρόπο αποκτούν μικρότερη ενέργεια, άρα και μεγαλύτερη σταθερότητα.

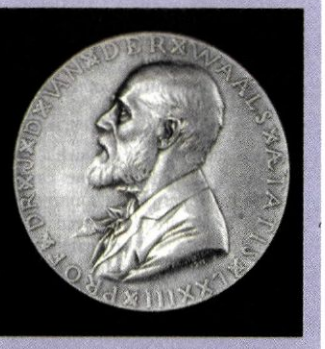
ΣΧΗΜΑ 1.1
Έλξη μεταξύ διπόλων μορίων.

Γενικεύοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι στα πολικά μόρια οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ των ετερώνυμα φορτισμένων άκρων, πόλων, των μορίων. Η ισχύς των δεσμών αυτών αυξάνει όσο αυξάνει η διπολική ροπή των μορίων (με την προϋπόθεση τα μόρια να έχουν περίπου την ίδια μάζα και όγκο). Είναι εύκολο να καταλάβει κανείς, ότι όσο ισχυρότερες είναι αυτές οι δυνάμεις, τόσο «ευκολότερα» υγροποιείται ένα αέριο σώμα, δηλαδή τόσο μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει. Και ανάποδα, όσο μικρότερες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο «δύσκολα» υγροποιείται ένα αέριο. Αυτό φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Συσχέτιση της διπολικής ροπής των μορίων με το Σ.Ζ.

ΕΝΩΣΗ	M_r	μ /D	Σ.Ζ /K
προπάνιο, $CH_3CH_2CH_3$	44	0,1	231
διμεθυλαιθέρας, CH_3OCH_3	46	1,3	248
χλωρομεθάνιο, CH_3Cl	50	1,9	249
ακεταλδεΰδη, CH_3CHO	44	2,7	294
αιθανονιτρίλιο, CH_3CN	41	3,9	355



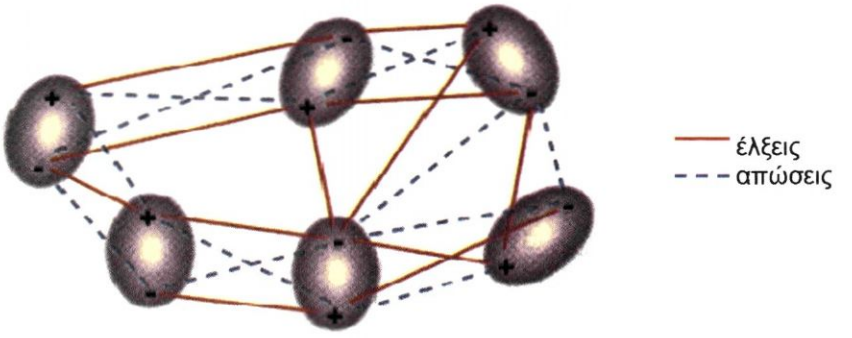


J.D. Van der Waals (1837-1923). Ολλανδός φυσικός, τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1910, για τη διατύπωση της καταστατικής εξίσωσης των μη ιδανικών αερίων. Η εξίσωση αυτή, γνωστή ως εξίσωση Van der Waals, στηρίζεται στις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων (δυνάμεις Van der Waals).

• Η διπολική ροπή αποτελεί το μέτρο της πολικότητας του μορίου και είναι διανυσματικό μέγεθος. Το μέτρο του δίνεται από τη σχέση

$$\mu = \delta \cdot r$$

όπου,
δ: το στοιχειώδες φορτίο (δ+ ή δ-) και
r : η απόσταση των πόλων
Να υπογραμμίσουμε, ότι η διπολική ροπή ενός μορίου εξαρτάται από την πόλωση των δεσμών (διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα άτομα του δεσμού) και τη γεωμετρία του μορίου.
Έτσι, υπάρχουν μόρια, όπως του CH_4 , που ενώ έχουν πολωμένους δεσμούς συνολικά δεν εμφανίζουν διπολική ροπή, λόγω συμμετρίας του μορίου.

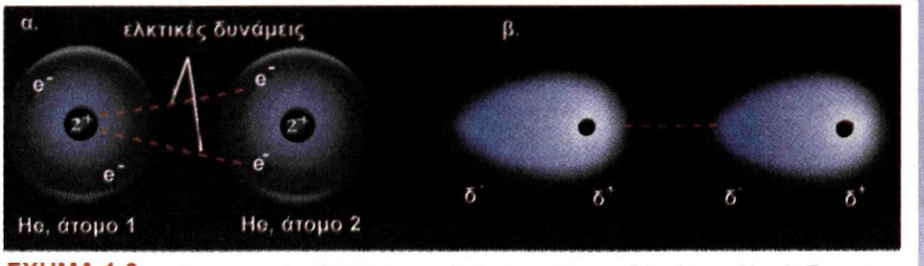


ΣΧΗΜΑ 1.2 Απεικόνιση διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ πολικών μορίων.

2. Δυνάμεις διασποράς (London)

Είναι γνωστό ότι και τα μη πολικά μόρια των στοιχείων, όπως π.χ. του He, H_2, O_2, N_2, μπορούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στο απόλυτο μηδέν) να συμπυκνωθούν σε υγρά. Άρα μεταξύ των μη πολικών μορίων θα πρέπει επίσης να ασκούνται κάποιες ελκτικές δυνάμεις. Το 1926 ο Γερμανός Fritz London (1900-1954) πρότεινε μία εξήγηση για τις δυνάμεις αυτές. Ας πάρουμε για παράδειγμα τα άτομα He. Η μέση κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από κάθε πυρήνα είναι συμμετρική (σφαιρική). Τα άτομα είναι μη πολωμένα και δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή. Η στιγμιαία όμως κατανομή των ηλεκτρονίων δεν παρουσιάζει συνεχώς την ίδια εικόνα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3. Σε κάποιο κλάσμα του χρόνου και τα δύο ηλεκτρόνια του ατόμου του He είναι προς το ένα άκρο του φορτίζοντάς το, στιγμιαία, αρνητικά. Τότε, το άλλο άκρο φορτίζεται θετικά και έτσι, δημιουργούνται ***στιγμιαία δίπολα***. Μεταξύ των στιγμιαίων αυτών διπόλων αναπτύσσονται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες ονομάζονται ***δυνάμεις London ή διασποράς*** (επειδή οι δυνάμεις δεν έχουν μια ορισμένη κατεύθυνση).

• **Μια από τις συνέπειες των διαμοριακών δεσμών :** Η υγροποίηση των μη πολικών αερίων π.χ. των ευγενών αερίων.



ΣΧΗΜΑ 1.3 α. Συμμετρική μέση κατανομή ηλεκτρονίων σε δύο άτομα He. β. Σχηματισμός στιγμιαίων δίπολων.

Η ισχύς των δεσμών αυτών εξαρτάται:

1. Από τη σχετική μοριακή μάζα, M_r. Στα μεγάλα μόρια η κατανομή των ηλεκτρονίων διαταράσσεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στιγμιαία δίπολα. Δηλαδή, η ισχύς των διαμοριακών δεσμών μεγαλώνει με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας.
2. Από το σχήμα των μορίων. Γενικώς τα ευθύγραμμα μη πολωμένα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερους δεσμούς από τα σφαιρικά μη πολωμένα

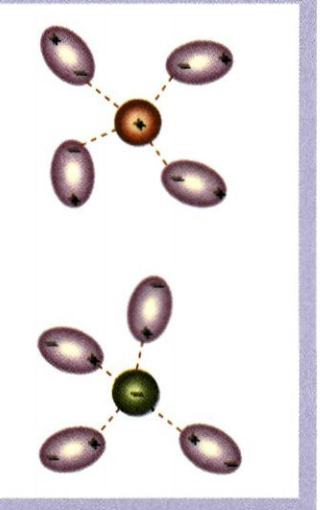
(διακλαδισμένα), γιατί στα γραμμικά μόρια γίνεται καλύτερη επαφή - αλληλοεπίδραση μεταξύ των μορίων. Ως παράδειγμα φέρνουμε το κανονικό πεντάνιο, που έχει Σ.Ζ. περίπου 5 °C μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του 2,2-διμεθυλοπροπανίου.

Τέλος μπορούμε να θεωρήσουμε, ότι δεσμοί διασποράς (London) εμφανίζονται σε όλα τα μόρια ανεξάρτητα αν είναι πολωμένα ή όχι.

Ο Van der Waals, το 1873, για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών ή τελείων αερίων, ανέφερε την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων και γι αυτό οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ διπόλου - διπόλου, διπόλου - μη διπόλου και μη διπόλων αναφέρονται γενικώς ως δυνάμεις Van der Waals.

Δεσμοί ιόντος - διπόλου

Στην κατηγορία των διαμοριακών δεσμών μερικές φορές περιλαμβάνονται και δεσμοί μεταξύ μορίων και ιόντων. Η ισχύς των δεσμών αυτών εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο των ιόντων, καθώς και από το μέγεθος και τη διπολική ροπή του μορίου. Στην περίπτωση αυτή το θετικό και αρνητικό ιόν έλκει αντίστοιχα το αρνητικό μέρος και θετικό μέρος του μορίου, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Παράδειγμα 1.1

Δίνονται τα αέρια N_2 και NO με σημεία βρασμού 77,34 K και 121,39 K. Γιατί υπάρχει αυτή η διαφορά στα σημεία βρασμού;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

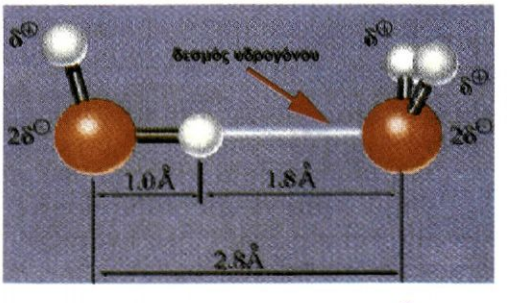
Το N_2 δεν παρουσιάζει πολικότητα, ενώ το NO είναι πολικό. Εξ' άλλου τα μόρια έχουν παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες, 28 και 30 αντίστοιχα. Επομένως οι διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στα μόρια του NO είναι ισχυρότερες, γι' αυτό το NO έχει ψηλότερο σ.β.

Εφαρμογή

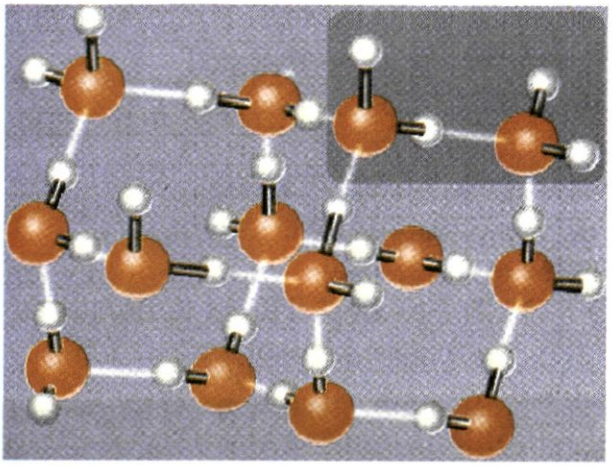
Δίνονται τα αέρια NO και O_2 με σημεία βρασμού 121,39 K και 90,19 K, αντίστοιχα. Γιατί υπάρχει αυτή η διαφορά στα σημεία βρασμού τους;

Δεσμός Υδρογόνου

Το νερό, το οποίο είναι το πλέον άφθονα διαδεδομένο υγρό στον πλανήτη μας, παρουσιάζει πολλές «ανωμαλίες» στις ιδιότητές του. Παράδειγμα φέρνουμε το σ.β. του (σε κανονική πίεση είναι 100 °C), που είναι αναπάντεχα υψηλό σε σχέση με άλλα υδρίδια με παραπλήσιο M_r, όπως π.χ. του CH_4. Αυτή η συμπεριφορά του H_2O οφείλεται στην ύπαρξη σχετικά ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του. Ο δεσμός αυτός, που είναι μια ειδική περίπτωση δεσμού μεταξύ διπόλου - διπόλου και αναπτύσσεται μεταξύ του $H^{\delta+}$ του ενός μορίου και του $O^{2\delta-}$ του γειτονικού του μορίου, ονομάζεται ***δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου***. Στα σχήματα 1.4 και 1.5, δίνεται παραστατικά η σύνδεση των μορίων του νερού, που τελικά οδηγεί στην εξαεδρική κατανομή των μορίων, την οποία συναντά κανείς στις νιφάδες χιονιού.



ΣΧΗΜΑ 1.4 Απεικόνιση με μοριακά μοντέλα του δεσμού Η, που αναπτύσσεται μεταξύ δύο μορίων H_2O.



ΣΧΗΜΑ 1.5 Σύνδεση μεταξύ των μορίων H_2O στον πάγο.

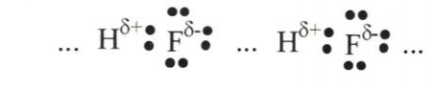
Ο δεσμός υδρογόνου δεν υπάρχει μόνο μεταξύ των μορίων του νερού, αλλά εμφανίζεται γενικότερα σε ενώσεις που έχουν τους δεσμούς **N–H, O–H, F–H**. Δηλαδή, ο δεσμός υδρογόνου αναπτύσσεται σε ενώσεις, όπου το Η είναι ενωμένο ομοιοπολικά με άτομα ισχυρά ηλεκτραρνητικά και μικρό μέγεθος π.χ. F, O, N. Στις περιπτώσεις αυτές, η ισχυρή έλξη που ασκεί το ηλεκτραρνητικό στοιχείο στο κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων αφήνει το άτομο του Η σχεδόν «γυμνό» από ηλεκτρόνια, ως $H^{\delta+}$. Υπό την μορφή αυτή το άτομο Η έλκει το αρνητικά φορτισμένο μέρος (F, N, O) ενός άλλου μορίου. Κατ΄ αυτό τον τρόπο το άτομο Η συνδέεται ταυτόχρονα με δύο πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα, πρώτον με ομοιοπολικό δεσμό (στο ίδιο μόριο) και δεύτερον με δεσμό υδρογόνου (στο άλλο μόριο).

Ο ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΕΧΕΙ ΤΗ ΜΟΡΦΗ:

A - H ... B ή A - H ... A

με A, B = άτομα F, O, N
A - H = μόριο ή μέρος μορίου,
B = μέρος ενός άλλου μορίου ή του προηγούμενου μορίου
... = δεσμός υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται σε πολλά βιολογικά μόρια, όπως π.χ. στις πρωτεΐνες. Η παρουσία του πολλές φορές προκαλεί την εμφάνιση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων. Έτσι για παράδειγμα το υδροφθόριο HF εμφανίζει ασθενή όξινο χαρακτήρα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υδραλογόνα που είναι ισχυρά οξέα Στα μόρια του HF οι γέφυρες υδρογόνου, οι οποίες συμβολίζονται με τρεις στιγμές, αναπτύσσονται μεταξύ ενός ζεύγους ηλεκτρονίων του $F^{\delta-}$ και του $H^{\delta+}$ του γειτονικού μορίου, όπως φαίνεται παρακάτω:



• **Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου** : είναι μια ειδική περίπτωση διαμοριακού δεσμού διπόλου-διπόλου, που εμφανίζεται σε ενώσεις με δεσμούς N–H, O–H, F–H.

Μερικές από τις συνέπειες του δεσμού υδρογόνου:

- οι ιδιομορφίες που παρουσιάζει το νερό π.χ. υψηλό σ.β., ο πάγος επιπλέει στο νερό κλπ,
- η μεγάλη διαλυτότητα που έχουν τα κατώτερα μέλη των αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων στο νερό,
- τα υψηλά σ.β που παρουσιάζουν τα κατώτερα μέλη των αλκοολών σε σύγκριση με τους αιθέρες με ίδια ή παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες,
- η μεγάλη αντοχή του νάιλον,
- η ελικοειδής δομή των πρωτεϊνών.

• Υπό μορφή πάγου τα μόρια του νερού έχουν το μέγιστο αριθμό δεσμών υδρογόνου. Έτσι η πυκνότητα του πάγου είναι μικρότερη του νερού, για αυτό και ο πάγος επιπλέει. Μ΄ αυτό τον τρόπο ο πάγος μονώνει τις παγωμένες θάλασσες και λίμνες και διατηρεί το νερό κάτω από αυτό σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι διατηρείται η ζωή στους πόλους.

Παρακάτω δίνεται ένας πίνακας με την ισχύ των διαμοριακών δεσμών σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των χημικών (ενδομοριακών) δεσμών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. 2 Συγκριτική ισχύς των δεσμών με βάση τις ενέργειες διάσπασής τους.

ΕΙΔΟΣ ΔΕΣΜΟΥ	ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΤΙΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ($KJ\ mol^{-1}$)
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΟΣ	
διπόλου-διπόλου / London	0,1 - 10
υδρογόνου	10 - 40
ΧΗΜΙΚΟΣ	
ιοντικός ή ετεροπολικός	100 - 1000
ομοιοπολικός	100 - 1000

Παράδειγμα 1.2

Δίνονται τα υδραλογόνα HF, HCl, HBr, HJ με σημεία βρασμού 290 K, 188 K, 206 K, 238 K, αντίστοιχα. Πώς εξηγείτε την τιμή των 290 K για το HF;

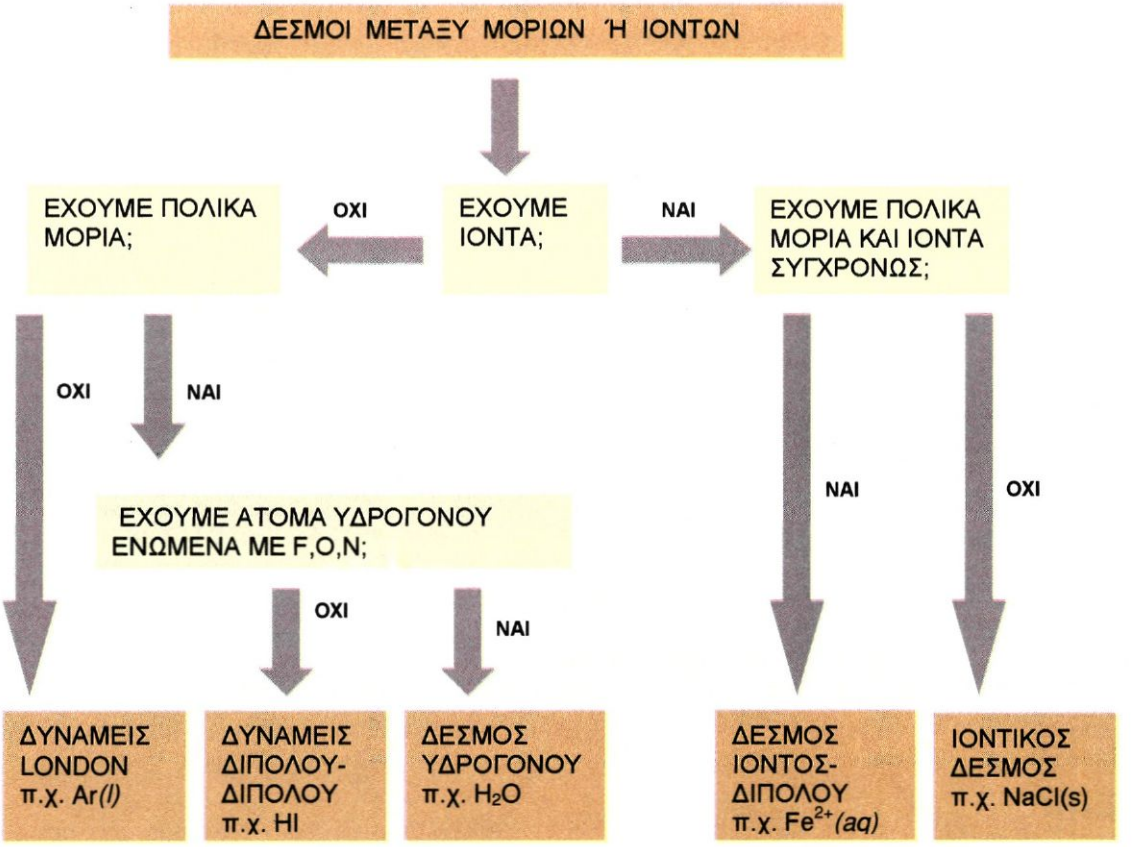
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το HF έχει το μικρότερο M_r, άρα θα περίμενε κανείς να έχει και το μικρότερο σημείο βρασμού. Ανάμεσα στα μόρια του HF, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υδραλογόνα, αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα και τη μεγαλύτερη τιμή στο σημείο βρασμού.

Εφαρμογή

Δίνονται οι υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων της έκτης ομάδας του περιοδικού συστήματος H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te με σημεία βρασμού 373 K, 219 K, 232 K και 271 K αντίστοιχα. Πώς εξηγείτε την τιμή των 373 K για το H_2O;

Συνοψίζοντας δίνουμε διαγραμματικά τα διάφορα είδη των διαμοριακών δυνάμεων.



ΣΧΗΜΑ 1.6 Διάγραμμα ροής με τα διάφορα είδη δεσμών μεταξύ των μορίων και ιόντων. Η ισχύς των δεσμών αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε τις συνέπειες που έχουν οι διαμοριακές δυνάμεις αυτές στη διαμόρφωση πολλών ιδιοτήτων της ύλης. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε :

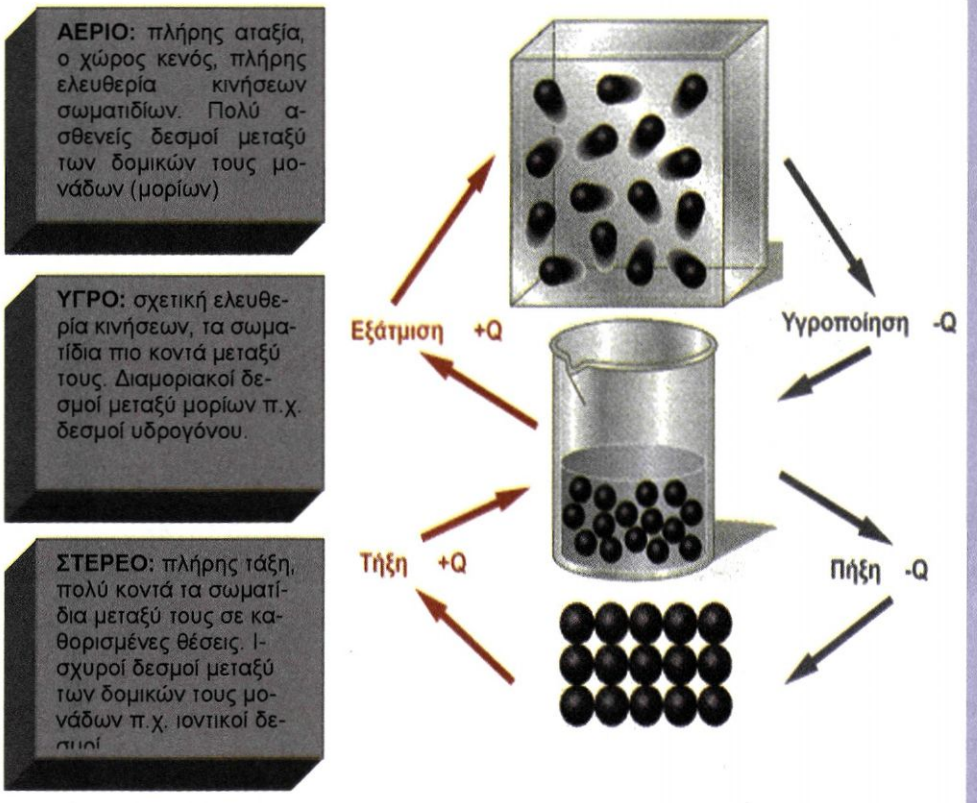
1. ***τη διαλυτότητα***. Πολλές φορές η διάλυση μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη ερμηνεύεται με το σκεπτικό, ότι η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη υπερβαίνει την αντίστοιχη αυτών των μορίων διαλύτη - διαλύτη και διαλυμένης ουσίας- διαλυμένης ουσίας. Έτσι καταλήγουμε, ότι τα όμοια διαλύουν όμοια, δηλαδή οι πολικές ενώσεις διαλύονται στους πολικούς διαλύτες (π.χ. διάλυση αιθανόλης στο νερό) και οι μη πολικές στους μη πολικούς (π.χ. εξάνιο σε τετραχλωράνθρακα).

2. ***το σημείο βρασμού***. Για ενώσεις με ίδιο ή παραπλήσιο M_r, όσο αυξάνει η ισχύς των δεσμών τόσο αυξάνει το σημείο ζέσεως, π.χ. το σημείο ζέσεως του H_2O είναι πολύ μεγαλύτερο του CH_4.

Μεταβολές καταστάσεων της ύλης

Η ύλη στη Γη εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις: ***στερεά, υγρά και αέρια***. Κάθε σώμα μπορεί να βρίσκεται και στις τρεις καταστάσεις αρκεί να μεταβληθούν κατάλληλα οι συνθήκες ***θερμοκρασίας*** και ***πίεσης***. Την επίδραση των συνθηκών αυτών πάνω στη φυσική κατάσταση κάθε ουσίας την καταλαβαίνει κανείς αν εξετάσει το φαινόμενο «μικροσκοπικά», δηλαδή εξετάσει τη συμπεριφορά και διάταξη των δομικών μονάδων της ουσίας, που μπορεί να είναι μόρια, ιόντα ή άτομα. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η κατάσταση κάθε ουσίας προσδιορίζεται από τη «διαμάχη» των διαμοριακών, ελκτικών, δυνάμεων με τις θερμικές κινήσεις οι οποίες τείνουν να διαχωρίσουν τα μόρια.

Το πέρασμα από τη μία φυσική κατάσταση στην άλλη είναι ένα φαινόμενο φυσικό μια και δεν παρατηρείται μεταβολή στη φύση των δομικών μονάδων, οι οποίες παραμένουν αναλλοίωτες. Επιπλέον το πέρασμα αυτό γίνεται μέσα από καταστάσεις ισορροπίας, όπως φαίνεται από το διάγραμμα:



ΣΧΗΜΑ 1.7 Διαγραμματική απεικόνιση των τριών καταστάσεων της ύλης. Τα σωματίδια μπορεί να είναι μόρια ή ιόντα ή άτομα.

Η κύρια διαφορά στο μοριακό επίπεδο μεταξύ των καταστάσεων της ύλης είναι η αταξία και η τάξη. Τα αέρια χαρακτηρίζονται από την πλήρη έλλειψη τάξης, δηλαδή από αταξία και οι κινήσεις των μορίων τους είναι τυχαίες. Στα υγρά υπάρχει μία τάξη, αλλά μικρής εμβέλειας, ενώ στα στερεά υπάρχει πλήρης τάξη σε όλη τη μάζα τους .

Στερεό ιώδιο σε ισορροπία με τους ατμούς του.

- **Εξαέρωση**: η μετάβαση ενός υγρού στην αέρια κατάσταση. Απαιτείται θερμότητα (ενδόθερμο φαινόμενο). Η εξαέρωση μπορεί να γίνει, είτε από την επιφάνεια του υγρού, με **εξάτμιση,** είτε από όλη τη μάζα του υγρού με **βρασμό.**

- **Υγροποίηση ή συμπύκνωση:** είναι η μετάβαση από την αέρια στην υγρή κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή ελευθερώνεται θερμότητα (εξώθερμο φαινόμενο).

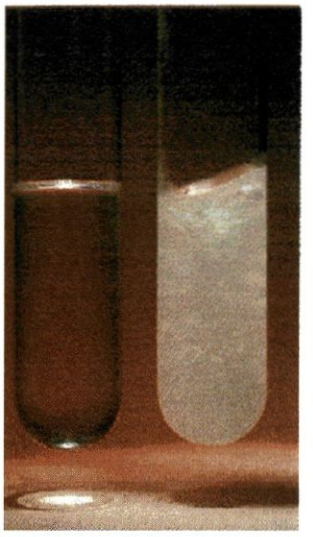
- **Τήξη:** η μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση. Απαιτείται θερμότητα (ενδόθερμο φαινόμενο).

- **Πήξη:** η μετάβαση από την υγρή στη στερεά κατάσταση. Ελευθερώνεται θερμότητα (εξώθερμο φαινόμενο).

- **Εξάχνωση:** η μετάβαση από τη στερεά στην αέρια κατάσταση. Απαιτείται θερμότητα (ενδόθερμο φαινόμενο).

- Κατά τη μετάβαση ενός σώματος από μια φυσική κατάσταση σε μια άλλη η θερμοκρασία του σώματος διατηρείται σταθερή. Π.χ. κατά τη διάρκεια της πήξης του νερού η θερμοκρασία διατηρείται στους 0 °C (σημείο πήξεως νερού)

Υπάρχουν μερικές ουσίες οι οποίες δεν μπορούν να καταταγούν στις τρεις αυτές καταστάσεις ύλης. Το γυαλί π.χ. έχει χαρακτηριστικά της στερεάς αλλά και της υγρής κατάστασης. Επίσης τα τελευταία χρόνια μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν και οι υγροί κρύσταλλοι, που επίσης έχουν ιδιότητες μεταξύ κρυσταλλικού και υγρού σώματος.



ΣΧΗΜΑ 1.8 Βενζόλιο στην υγρή και στερεή μορφή του, αντίστοιχα.

Είναι προφανές ότι τα αέρια έχουν πλουσιότερο εσωτερικό ενεργειακό περιεχόμενο σε σύγκριση με τα υγρά, των οποίων οι δομικές μονάδες συγκρατούνται με ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις. Κατ' επέκταση τα υγρά είναι πιο πλούσια σε ενέργεια από τα στερεά.

Ιδιότητες υγρών

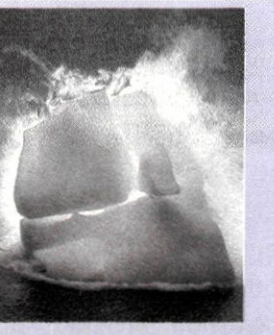
Μετά την εισαγωγή που κάναμε σχετικά με τους διαμοριακούς δεσμούς και τη μεταβολή των φυσικών καταστάσεων της ύλης θα μελετήσουμε μερικές από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των υγρών.

Ιξώδες

Είναι γνωστό ότι ορισμένα υγρά, όπως το μέλι, το λάδι κλπ., είναι παχύρευστα και κυλούν δύσκολα στην επιφάνεια ενός στερεού. Αντίθετα, το νερό, η βενζίνη κυλούν πολύ εύκολα. ***Η αντίσταση ενός υγρού στη ροή ονομάζεται ιξώδες***. Το ιξώδες, μια και έχει να κάνει με την κίνηση μεταξύ μορίων, συσχετίζεται με τους διαμοριακούς δεσμούς. Είναι προφανές, ότι όσο ισχυρότεροι είναι οι διαμοριακοί δεσμοί τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες. Γενικά το ιξώδες των υγρών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Επιφανειακή τάση

Τα μόρια στο εσωτερικό ενός υγρού δέχονται ελκτικές δυνάμεις από άλλα γειτονικά μόρια από όλες τις διευθύνσεις. Η συνισταμένη των δυνά-



Το στερεό διοξείδιο του άνθρακα εξαχνώνεται, πηγαίνει δηλαδή απ΄ ευθείας από τη στερεά στην αέρια κατάσταση. Το άσπρο σύννεφο που δημιουργείται οφείλεται στη συμπύκνωση των υδρατμών και χρησιμοποιείται πολλές φορές σε θεατρικά εφέ.

Υγρό άζωτο κατά τη διάρκεια εξάτμισής του.

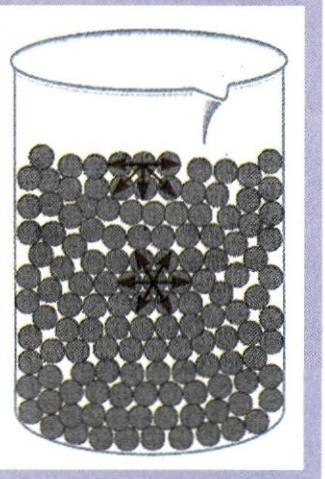
Οι υγροί κρύσταλλοι βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική και στην τεχνολογία των μικρών φορητών ηλεκτρονικών οργάνων, όπως ρολόγια και υπολογιστικές μηχανές.

μεων αυτών είναι μηδέν. Αντίθετα, τα επιφανειακά μόρια δέχονται ελκτικές δυνάμεις μόνο προς το εσωτερικό της μάζας του υγρού, με αποτέλεσμα να μειώνεται η επιφάνεια του υγρού (οι σφαίρες έχουν το μικρότερο δυνατό εμβαδόν επιφάνειας). Εξ αιτίας των δυνάμεων αυτών συσσωρεύονται περισσότερα μόρια στο ίδιο εμβαδόν επιφανείας, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα είδος «επιδερμίδας» στην επιφάνεια του υγρού. Γι' αυτό και τα έντομα μπορούν να περπατήσουν στην επιφάνεια ενός υγρού, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα..

Μέτρο των ελκτικών αυτών δυνάμεων προς το εσωτερικό ενός υγρού είναι η επιφανειακή τάση, η οποία αυξάνεται όσο η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων αυξάνεται.

ΣΧΗΜΑ 1.9 Οι σταγόνες του νερού έχουν σφαιρικό σχήμα, λόγω της επιφανειακής τους τάσης.

Τα έντομα περπατούν στην επιφάνεια ενός υγρού, λόγω της επιφανειακής τάσης.



Διαμοριακές δυνάμεις σε μόριο επί της επιφάνειας του υγρού και σε μόριο του εσωτερικού του χώρου.

Τάση ατμών

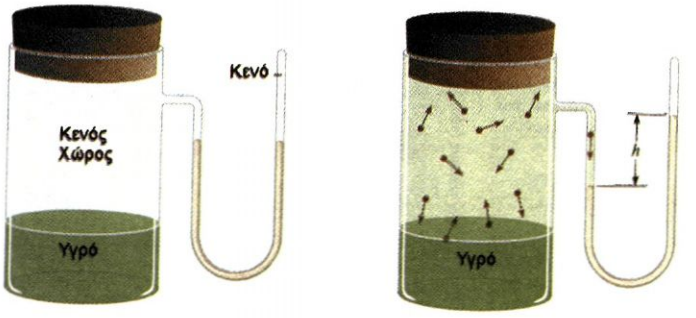
Αν σε κλειστό δοχείο εισάγουμε μια ποσότητα υγρού, τότε μετά από κάποιο χρόνο, και εφόσον η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης. Στην ισορροπία αυτή όσα μόρια εξατμίζονται άλλα τόσα υγροποιούνται, δηλαδή η ταχύτητα εξάτμισης ισούται με την ταχύτητα υγροποίησης. Μ΄ αυτό τον τρόπο ο αριθμός των μορίων του αερίου διατηρείται σταθερός και η πίεση που ασκεί το αέριο παίρνει μια συγκεκριμένη τιμή, την τάση ατμών.

➢ *Τάση ατμών ενός υγρού σε μια ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του.*

ΥΓΡΟ ⇌ ΑΤΜΟΣ

• **Τάση ατμών του νερού σε διάφορες θερμοκρασίες**

Θερμοκρ. / °C	Τάση ατμών /Torr
0	4,58
10	9,21
20	17,54
30	31,83
40	55,34
80	355,26
100	760,00

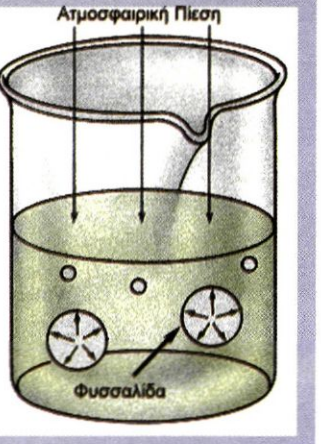


ΣΧΗΜΑ 1.10 Το πρώτο δοχείο απεικονίζει το υγρό στην αρχική κατάσταση και το δεύτερο στην κατάσταση ισορροπίας.
Η τάση ατμών ενός υγρού αναφέρεται στην κατάσταση ισορροπίας υγρού - ατμού σε μια ορισμένη θερμοκρασία.

• **Τάση ατμών διαφόρων ουσιών στους 25 °C**

Ουσία	Τάση ατμών /Torr
Βενζόλιο	94,6
Αιθανόλη	58,9
Υδράργυρος	0,0017
Μεθανόλη	122,7
Νερό	23,8

Η τάση ατμών ενός υγρού εξαρτάται από:
α. τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η μέση ταχύτητα των μορίων του υγρού, συνεπώς αυξάνεται η τάση των ατμών. Όταν η τάση ατμών γίνει ίση με την ατμοσφαιρική πίεση (760 mmHg), τότε το υγρό βράζει.
β. τη φύση του σώματος. Ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις δεν ευνοούν την εξάτμιση και τα αντίστοιχα υγρά χαρακτηρίζονται ***μη πτητικά*** π.χ. Hg. Αντίθετα, ασθενείς διαμοριακές ευνοούν την εξάτμιση και τα αντίστοιχα υγρά χαρακτηρίζονται ***πτητικά*** π.χ. αιθέρας.



Βρασμό έχουμε όταν η τάση ατμών σε μια φυσαλίδα εξισωθεί με την ατμοσφαιρική πίεση.

Παράδειγμα 1.3

Σε κλειστό δοχείο επικρατεί δυναμική ισορροπία μεταξύ υγρού νερού και υδρατμών. Τι θα συμβεί αν στην παραπάνω ισορροπία:
α. αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία;
β. αυξήσουμε τη θερμοκρασία κρατώντας σταθερό τον όγκο του δοχείου;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Όπως εξηγήσαμε το φαινόμενο της εξάτμισης «σταματάει», όταν η πίεση των υδρατμών πάνω από το υγρό νερό γίνει ίση με τη τάση ατμών του νερού (P_{H_2O}).
α. Αν λοιπόν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου η πίεση προσωρινά θα ελαττωθεί, οπότε θα εξατμισθεί ποσότητα νερού για να ξαναγίνει η πίεση ίση με P_{H_2O}.
β. Η P_{H_2O} εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει η τιμή της P_{H_2O}, οπότε θα εξατμισθεί ποσότητα νερού για να αποκτήσουν οι υδρατμοί την νέα τιμή της P_{H_2O}.

Εφαρμογή

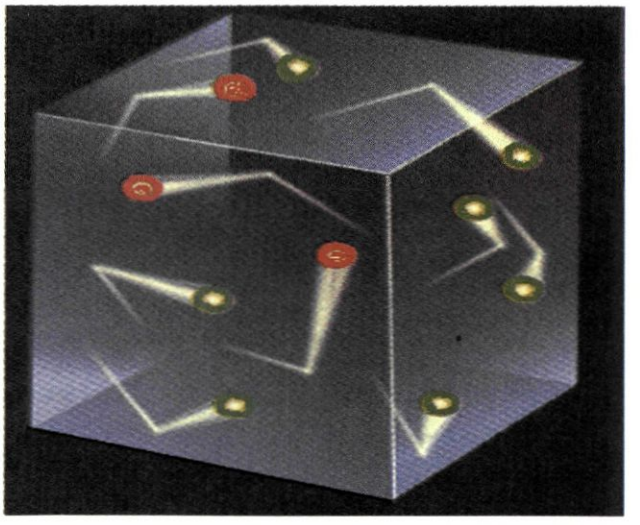
Σε κλειστό δοχείο επικρατεί δυναμική ισορροπία μεταξύ υγρής αιθυλικής αλκοόλης και ατμών της αιθυλικής αλκοόλης. Οι ατμοί της αλκοόλης είναι 0,01 mol στις συγκεκριμένες συνθήκες. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, ενώ ο όγκος του δοχείου παραμένει σταθερός. Η ποσότητα της αέριας αλκοόλης θα είναι α. 0,008 mol; β. 0,001 mol; ή γ. 0,016 mol;

Αέρια - Νόμος μερικών πιέσεων του Dalton

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα ο Dalton οδηγήθηκε πειραματικά στο συμπέρασμα, ότι η πίεση η οποία ασκείται από ένα αέριο, όταν αυτό βρίσκεται σε μίγμα με άλλα αέρια, δεν εξαρτάται από την παρουσία των άλλων αερίων. Σήμερα βέβαια γνωρίζουμε ότι αυτό αφορά μόνο τα ιδανικά αέρια.

- *Αν σε ένα δοχείο έχουμε ένα μίγμα αερίων, τότε ονομάζουμε μερική πίεση, p_A , ενός αερίου την πίεση που ασκεί το αέριο, αν μόνο του καταλαμβάνει όλο τον όγκο του δοχείου στην ίδια θερμοκρασία*
- *Σύμφωνα με το νόμο του Dalton ή νόμο των μερικών πιέσεων: η ολική πίεση (P) ενός μίγματος αερίων σε μια ορισμένη θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών αερίων. Δηλαδή:*

$$P = p_A + p_B + ...$$



ΣΧΗΜΑ 1.11 Η πίεση ενός αερίου οφείλεται στις συγκρούσεις των μορίων του με τα τοιχώματα του δοχείου. Η ολική πίεση προφανώς εκφράζει το σύνολο των συγκρούσεων, δηλαδή $P = p_A + p_B$

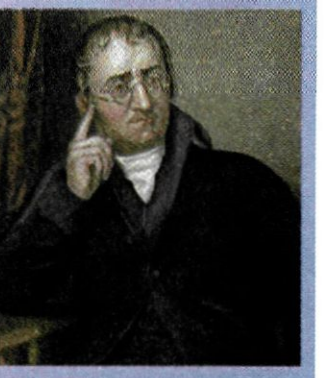
Πρέπει να τονιστεί ότι εκείνο που μετράται συνήθως πειραματικά, είναι η ολική πίεση του αερίου μίγματος. Όμως, η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για το μίγμα, όσο και για το κάθε αέριο συστατικό χωριστά (π.χ. Α), με βάση τις ποσότητες mol $n_{ολ.}$ και n_A, αντίστοιχα :

$$P\,V = n_{ολ}\,R\,T \quad \text{και} \quad p_A\,V = n_A RT$$

Από τις σχέσεις αυτές διαιρώντας κατά μέλη προκύπτει

$$p_A = (n_A / n_{ολ})\,P \quad \text{ή}$$

$$p_A = \chi_A\,P$$

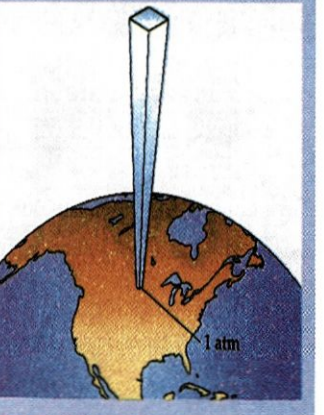


Ο **John Dalton** (1776-1874) γιος φτωχού Άγγλου υφαντουργού. Έγινε δάσκαλος από ηλικία 12 ετών. Αργότερα διορίστηκε καθηγητής μαθηματικών και φυσικής σε κολέγιο του Μάντσεστερ. Η αγάπη του για τη μετεωρολογία τον οδήγησε στη μελέτη των αερίων, καρπός της οποίας ήταν η «Ατομική Θεωρία» και ο «Νόμος των Μερικών Πιέσεων».

• **Μονάδες Πίεσης**

Μονάδες SI :Pascal (Pa)
1 Pa = 1 Kg/m.s^2 = 1 N/m^2

Συμβατικές μονάδες
1 bar = 100 kPa
1 atm = 101,3 kPa
1 atm = 760 Torr
1 Torr = 1 mmHg
1 atm = 14,7 lb/in^2



Η ατμοσφαιρική πίεση ισούται με την πίεση που ασκεί στήλη αέριας μάζας 10^4 kg σε επιφάνεια εμβαδού 1 m^2.

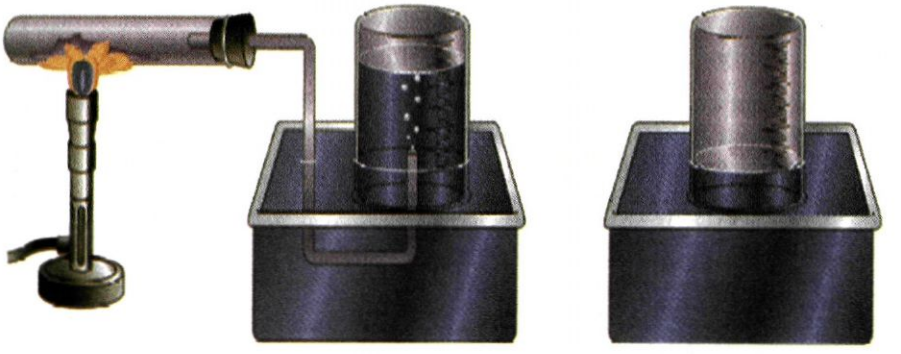
όπου χ_A το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού Α του μίγματος.
Κατ' αυτό τον τρόπο υπολογίζονται οι μερικές πιέσεις των συστατικών του μίγματος. Δηλαδή:

➢ *η μερική πίεση ενός αερίου (p_A) σε μίγμα αερίων, ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου στο μίγμα (χ_A) επί την ολική πίεση του μίγματος (P).*

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή του νόμου μερικών πιέσεων γίνεται κατά τη συλλογή αερίων με εκτόπιση νερού ή άλλου υγρού, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.12. Το αέριο, καθώς συλλέγεται στον υποδοχέα, αναμιγνύεται με τους ατμούς του νερού. Η ολική πίεση του μίγματος αυτού είναι το άθροισμα της μερικής πίεσης του συλλεγόμενου αερίου και της μερικής πίεσης των υδρατμών (ή καλύτερα της τάσης ατμών του νερού) στη θερμοκρασία του πειράματος. Δηλαδή,

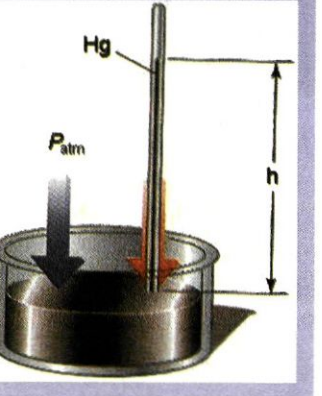
$$P = p_{\text{αερίου}} + p_{H_2O}$$

• **Γραμμομοριακό κλάσμα** ενός συστατικού Α σε μίγμα (χ_A) είναι το κλάσμα των mol του συστατικού Α (n_A)προς τα συνολικά mol των συστατικών του μίγματος($n_{ολ}$). Δηλαδή, $\chi_A = n_A / n_{ολ}$
Είναι προφανές ότι ισχύει $\chi_A + \chi_B + ... = 1$

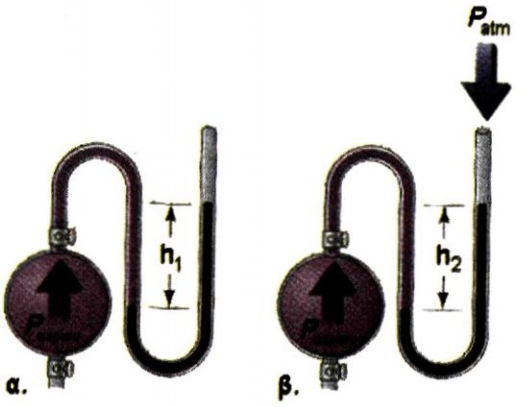


ΣΧΗΜΑ 1.12 Συλλογή αερίου πάνω από νερό και μέτρηση του όγκου του. Η διάταξη δείχνει τη συλλογή αερίου κατά θερμική διάσπαση ενός στερεού π.χ. $KClO_3$
$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2(g)$
Όταν το αέριο συλλεχθεί, ανεβάζουμε ή κατεβάζουμε το δοχείο, ώστε το ύψος του νερού μέσα και έξω από το δοχείο συλλογής να είναι το ίδιο. Τότε η πίεση του συλλεγόμενου αερίου ισούται με την ατμοσφαιρική.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για τη μέτρηση της πίεσης ενός αερίου. Ενδεικτικά αναφέρουμε τους μετρητές πίεσης στους σταθμούς καυσίμων, για τον έλεγχο της πίεσης στα λάστιχα των αυτοκινήτων. Στο εργαστήριο πολλές φορές γίνεται χρήση ενός μανόμετρου, όπως αυτά που εικονίζονται στο σχήμα 1.13. Η αρχή λειτουργίας ενός μανόμετρου είναι ανάλογη με αυτή ενός βαρομέτρου, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσης (βλέπε διπλανό σχήμα).



Βαρόμετρο: όργανο για τη μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσης. Η στήλη του υδραργύρου ισορροπεί λόγω της ατμοσφαιρικής πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 1.13 Το Μανόμετρο είναι όργανο για τη μέτρηση της πίεσης. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι μανομέτρων:

α. του κλειστού τύπου, όπου ισχύει $p_{\text{αερίου}} = p_{\text{στήλης Hg}}$

β. του ανοικτού τύπου, όπου ισχύει $p_{\text{αερίου}} = p_{\text{στήλης Hg}} + p_{\text{atm}}$,

Παράδειγμα 1.4

Σε δοχείο όγκου 4,1 L έχουμε ποσότητες CO_2 και CO με μερικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm, και 3 atm στους 227 °C.

α. Ποια η ολική πίεση στο δοχείο;

β. Ποιος ο συνολικός αριθμός mol στο αέριο μίγμα;

ΛΥΣΗ

α. Από το νόμο του Dalton έχουμε:

$P = p_{CO_2} + p_{CO} = 3\text{ atm} + 2\text{ atm} = 5\text{ atm}$

β. 227°C σημαίνει (227+273) K = 500 K. Εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση για το αέριο μίγμα:

$$P\,V = n_{ολ}\,R\,T \text{ ή } n_{ολ} = \frac{PV}{R\,T} = \frac{5\text{ atm}\cdot 4{,}1\text{ L}}{0{,}082\,\frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\cdot 500\text{ K}} = 0{,}5\text{ mol}$$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 16,4 L έχουμε ποσότητες N_2 και O_2 με μερικές πιέσεις αντίστοιχα 16 atm και 4 atm στους 127 °C.

α. Ποια είναι η ολική πίεση στο δοχείο;

β. Ποιος είναι ο συνολικός αριθμός των mol στο αέριο μίγμα;

γ. Πόσα mol N_2 περιέχονται στο μίγμα;

α. 20 atm, β. 10 mol, γ. 8 mol

1.2 Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων

Όταν διαλύεται μία ουσία στο νερό, το διάλυμα που προκύπτει έχει σαφώς νέες ιδιότητες ως προς το διαλύτη (νερό). Άλλη γεύση, άλλη πυκνότητα, άλλο ιξώδες κλπ. Ακόμα και αν διαλυθεί η ίδια ποσότητα από δύο ενώσεις στον ίδιο όγκο διαλύτη, τα διαλύματα που προκύπτουν έχουν διαφορετικές ιδιότητες π.χ. πυκνότητες.

Ωστόσο, υπάρχει ένα σύνολο ιδιοτήτων στο διάλυμα το οποίο είναι ***ανεξάρτητο από τη φύση της διαλυμένης ουσίας (μορίων ή ιόντων) και εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη).*** Έτσι, διπλάσια για παράδειγμα ποσότητα διαλυμένου σώματος προκαλεί διπλάσια μεταβολή στις ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες ονομάζονται ***προσθετικές ή αθροιστικές.*** και είναι:

- *η ελάττωση της τάσης των ατμών του διαλύτη*
- *η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη*
- *η ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη*
- *η ωσμωτική πίεση του διαλύματος.*

Μείωση της τάσης ατμών - Νόμος Raoult

Είναι γνωστό ότι η τάση ατμών ενός υγρού είναι η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του.

ΥΓΡΟ $\rightleftharpoons$ ΑΤΜΟΣ

Αν διαλύσουμε μια μη πτητική ουσία σ΄ ένα υγρό διαλύτη π.χ. ένα στερεό, παρατηρείται ελάττωση της τάσης ατμών του διαλύτη. Το υγρό, δηλαδή, εξατμίζεται δυσκολότερα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται ως εξής: Στην επιφάνεια του καθαρού διαλύτη υπάρχουν αποκλειστικά μόρια διαλύτη. Ορισμένα απ΄ αυτά υπερνικούν τις διαμοριακές δυνάμεις και εξατμίζονται. Η παρουσία του μη πτητικού διαλυμένου σώματος ελαττώνει τον αριθμό των μορίων του διαλύτη στην επιφάνεια του υγρού, επομένως η εξάτμιση περιορίζεται και η τάση ατμών ελαττώνεται. Προφανώς όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του διαλυμένου σώματος, τόσο μεγαλύτερη μείωση της τάσης ατμών παρατηρείται.

ΣΧΗΜΑ 1.14 Η παρουσία μη πτητικής διαλυμένης ουσίας προκαλεί μείωση της τάσης ατμών του υγρού-διαλύτη.

Το παραπάνω θέμα της μείωσης της τάσης ατμών ενός υγρού κατά τη διάλυση σ' αυτό μιας μη πτητικής ουσίας, μελετήθηκε πειραματικά το 1886 από το Γάλλο χημικό Francois Raoult. Τα αποτελέσματα της μελέτης του αυτής διατυπώθηκαν με τη μορφή ενός νόμου, που σήμερα είναι γνωστός ως ***νόμος Raoult***. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι διατύπωσης του νόμου αυτού. Μία εξ αυτών είναι η εξής:

➢ *Σε αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών διαλυμένων ουσιών η τάση των ατμών του διαλύματος είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία πολλαπλασιασμένη με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα.*

Μαθηματικά εκφρασμένος ο νόμος αυτός είναι :

$$P = P^{o}\,\chi_{\text{διαλύτη}}$$

όπου, P = τάση ατμών του διαλύματος

P^{o} = τάση ατμών του καθαρού διαλύτη

$\chi_{\text{διαλύτη}}$ = γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα

$\chi_{\text{διαλύτη}} = n_{\text{διαλύτη}} / (n_{\text{διαλύτη}} + n_{\text{ουσίας}})$

$n_{\text{διαλύτη}}$ = αριθμός mol διαλύτη

$n_{\text{ουσίας}}$ = αριθμός mol διαλυμένης ουσίας

Άλλη έκφραση του νόμου του Raoult είναι η εξής:

$$(\Delta P)_{\sigma\chi} = (P^{o} - P) / P^{o} = \chi_{\text{ουσίας}}$$

➢ *Η σχετική ελάττωση της τάσης ατμών του διαλύτη, όταν διαλυθεί σ' αυτόν μια μη πτητική ουσία, είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας.*

Παρατηρήσεις

1. Ο νόμος Raoult ισχύει και όταν έχουμε περισσότερες από μία μη πτητικές διαλυμένες ουσίες. Τότε, $n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots$

2. Ο νόμος του Raoult μπορεί να εφαρμοστεί και σε μίγματα πτητικών υγρών. Στην περίπτωση αυτή το κάθε υγρό δρα ως διαλύτης, που διαλύει το άλλο. Αυτό σημαίνει ότι η τάση των ατμών του καθενός υγρού μειώνεται, σύμφωνα με το νόμο του Raoult. Έτσι, στην περίπτωση διαλύματος πτητικών υγρών Α και Β, ισχύει:

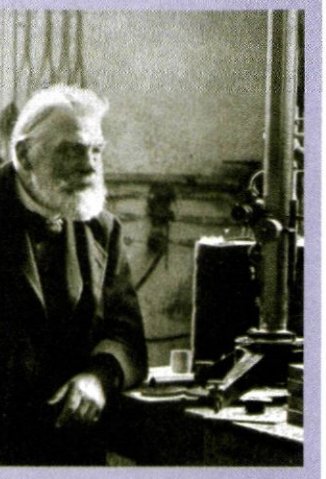
$P_A = P_A^{o}\,\chi_A$ και $P_B = P_B^{o}\,\chi_B$

Όπου,

P_A^{o} και P_B^{o} : οι τάσεις ατμών των καθαρών υγρών Α και Β

P_A και P_B : οι τάσεις ατμών των υγρών Α και Β, όταν τα υγρά αυτά είναι αναμιγμένα μεταξύ τους και

χ_A, χ_B : τα γραμμομοριακά κλάσματα των Α και Β στο διάλυμα.



F. M. Raoult (1830 -1901) Γάλλος χημικός. Από το 1867 και μέχρι το θάνατο του ήταν καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Γκρενόμπλ. Μελέτησε πειραματικά τις προσθετικές ιδιότητες, όπως την ελάττωση του σ.π. και ελάττωση της τάσης ατμών μοριακών και ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του απέδειξαν την ισχύ της θεωρίας ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius.

• Ο νόμος του Raoult στη μορφή που δίνεται, ισχύει με την προϋπόθεση ότι:
- η διαλυμένη ουσία είναι μη πτητική
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι σε μορφή μορίων.

3. Ο νόμος του Raoult είναι ακριβής σε ιδανικά διαλύματα. Ιδανικό θεωρείται το διάλυμα του οποίου οι διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ διαλύτη - διαλυμένου σώματος (π.χ. Α-Β) είναι της ίδιας περίπου ισχύος με αυτούς που εμφανίζονται μεταξύ των μορίων διαλύτη - διαλύτη (π.χ. Α-Α) και διαλυμένου σώματος - διαλυμένου σώματος (π.χ. Β-Β). Πιθανόν κανένα διάλυμα δεν καλύπτει πλήρως τις προϋποθέσεις αυτές. Πολλά όμως διαλύματα θεωρούνται ότι προσεγγίζουν ικανοποιητικά την εικόνα αυτή, ώστε να θεωρούνται ιδανικά. Παράδειγμα φέρνουμε το μίγμα υδρογονανθράκων στη βενζίνη ή το μίγμα βενζολίου - τολουολίου.

Γενικώς ο νόμος του Raoult εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε αραιά διαλύματα μοριακών ενώσεων σε υγρά, καθώς και σε διαλύματα δύο χημικά παρομοίων υγρών. Πρέπει πάντως να τονισθεί ότι ο νόμος αυτός με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να εφαρμοστεί και σε αραιά διαλύματα ιοντικών ενώσεων.

• Αν η τάση ατμών είναι μεγαλύτερη απ΄ αυτή που προβλέπεται από το νόμο του Raoult, τότε έχουμε **θετική απόκλιση** από το νόμο. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στη διάσπαση ισχυρών διαμοριακών δεσμών κατά την ανάμιξη π.χ. δεσμών υδρογόνου. Παράδειγμα διαλύματος με θετική απόκλιση είναι η αιθανόλη - βενζόλιο.

• Αν η τάση ατμών βρεθεί μικρότερη απ΄ αυτή που προβλέπεται από το νόμο του Raoult, τότε έχουμε **αρνητική απόκλιση**. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό ισχυρών διαμοριακών δεσμών κατά την ανάμιξη π.χ. δεσμών υδρογόνου. Παράδειγμα διαλύματος με αρνητική απόκλιση είναι το μίγμα ακετόνης - χλωροφόρμιου.

Παράδειγμα 1.6

Ποια είναι η τάση ατμών υδατικού διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 5% w/w στους 27 °C, αν η τάση ατμών του νερού στους 27 °C είναι P^0= 30 mmHg;

ΛΥΣΗ

Η γλυκόζη επειδή είναι στερεό δε δίνει ατμούς. Οι μόνοι ατμοί που προκύπτουν από το διάλυμα είναι αυτοί του νερού. Το διάλυμα δίνει λιγότερους ατμούς από το καθαρό νερό και η τάση ατμών του διαλύματος P δίνεται από τον τύπο:

$$P = P^0 \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{ουσίας}}$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση 100 g διαλύματος περιέχουν 5 g $C_6H_{12}O_6$ και 95 g H_2O, άρα:

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{ολ}} = \frac{\frac{95}{18}}{\frac{95}{18} + \frac{5}{180}} = 0{,}995 \qquad (M_{r\,γλυκόζης} = 180 \text{ και } M_{r\,H_2O} = 18) \text{ και:}$$

$$P = P^0 \frac{n_{H_2O}}{n_{ολ}} = 30\ \text{mmHg} \cdot 0{,}995 = 29{,}85\ \text{mmHg}$$

Εφαρμογή

Ποια η τάση ατμών υδατικού διαλύματος ουσίας Α 10% w/w η οποία δεν είναι ηλεκτρολύτης και έχει σχετική μοριακή μάζα 100; (Η τάση ατμών του H_2O στην ίδια θερμοκρασία είναι 30,6 mmHg).

30 mmHg

Ανύψωση του σημείου βρασμού και ταπείνωση του σημείου πήξης

Ανύψωση σημείου βρασμού

Το πέρασμα για κάθε ουσία από τη μία φάση στην άλλη είναι στενά συνδεδεμένο με την τάση των ατμών της ουσίας. Ως σημείο βρασμού (ή σημείο ζέσεως) ορίζεται η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η τάση των ατμών ενός υγρού εξισώνεται με την εξωτερική πίεση. Στην περίπτωση του καθαρού νερού αυτό συμβαίνει στους 100 °C (κανονικό σημείο βρασμού του νερού). Ωστόσο, σ' ένα υδατικό διάλυμα η τάση των ατμών του διαλύματος είναι μικρότερη από εκείνη του νερού, με αποτέλεσμα το σημείο βρασμού να ανυψώνεται. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος, τόσο μικρότερη είναι η τάση των ατμών του διαλύματος, άρα και τόσο μεγαλύτερη είναι η ανύψωση του σημείου βρασμού. Συνεπώς, η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μάλιστα ισχύει:

➢ *Σε αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών ουσιών η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη είναι ανάλογη προς τη μοριακότητα κατά βάρος (molality) του διαλύματος.*

Δηλαδή,

$$\Delta T_b = K_b m$$

όπου,

ΔT_b: η ανύψωση σ.β. του διαλύτη (σ.β. $_{διαλύματος}$ - σ.β. $_{διαλύτη}$),

m: η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος (molality)

K_b: *σταθερά ανύψωσης σ.β. ή σταθερά ζεσεοσκοπίας,* η οποία εξαρτάται από τη φύση του διαλύτη. Όταν η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος είναι 1 m, τότε η τιμή της ΔT_b είναι αριθμητικά ίση με την K_b.

Η παραπάνω σχέση ανταποκρίνεται πολύ καλά σε αραιά διαλύματα μη πτητικών, μοριακών ενώσεων (μη ιοντικών και μη πολυμεριζομένων). Όμως, με κάποια τροποποίηση μπορεί να εφαρμοστεί και για αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών .

➢ *Ζεσεοσκοπία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (μοριακό βάρος) με βάση τη μέτρηση πειραματικά του ΔT_b, εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο:*

$$\Delta T_b = K_b m = K_b \frac{m_{\text{ουσίας}} \cdot 1000}{M_{r\,\text{ουσίας}} \cdot m_{\text{διαλύτη}}}$$

όπου,

$m_{\text{ουσίας}}$: η μάζα της διαλυμένης ουσίας

$M_{r\,\text{ουσίας}}$: η σχετική μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας και

$m_{\text{διαλύτη}}$: η μάζα του διαλύτη.

• Κανονικό σ.β. είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών της ουσίας είναι 1 atm.

Η εξίσωση της ανύψωσης του σ.β ισχύει με την προϋπόθεση ότι:
- η διαλυμένη ουσία είναι μη πτητική
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων.

• molality: εκφράζει τον αριθμό των mol της διαλυμένης ουσίας σε 1000 g διαλύτη. Δηλαδή, αν έχουμε 0,3 mol διαλυμένης ουσίας σε 1000 g διαλύτη η molality είναι 0,3 m.

Ταπείνωση σημείου πήξης

Με την ίδια λογική, το σημείο πήξης ενός διαλύματος είναι χαμηλότερο από εκείνο του καθαρού διαλύτη. Έτσι, το θαλασσινό νερό, που είναι πλούσιο σε άλατα, δεν πήζει τόσο εύκολα όσο το νερό των λιμνών και των ποταμών.

Όμως, ας δούμε τι συμβαίνει, όταν διάλυμα NaCl ψυχθεί προοδευτικά. Κατ' αρχάς το διάλυμα δεν πήζει στους 0 °C, όπως το καθαρό νερό, αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία, οπότε σχηματίζεται πάγος, ο οποίος είναι καθαρό νερό. Μ΄ αυτό τον τρόπο το διάλυμα γίνεται πυκνότερο σε NaCl, αφού η ίδια ποσότητα άλατος μένει διαλυμένη σε λιγότερο νερό. Καθώς σχηματίζεται πάγος, η θερμοκρασία πέφτει ακόμη περισσότερο, οπότε νέες ποσότητες πάγου σχηματίζονται, αφήνοντας πίσω ολοένα και πυκνότερο κάθε φορά διάλυμα. Η πορεία αυτή συνεχίζεται μέχρις ότου το διάλυμα γίνει κορεσμένο σε NaCl. Τότε, το διάλυμα παίρνει την ελάχιστη τιμή θερμοκρασίας, η οποία ονομάζεται *ευτηκτική θερμοκρασία* του διαλύματος.

Η ταπείνωση του σημείου πήξης του διαλύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μάλιστα ισχύει:

➢ *Σε αραιά μοριακά διαλύματα η ταπείνωση του σ.π. είναι ανάλογη προς τη μοριακότητα κ.β. (molality) του διαλύματος.*

Δηλαδή:

$$\Delta T_f = K_f\, m$$

όπου,

ΔT_f : η ταπείνωση σ.π. του διαλύτη (σ.π. $_{διαλύτη}$ − σ.π. $_{διαλύματος}$),

m : η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος (molality)

K_f : *σταθερά ταπείνωσης σ.π. ή σταθερά κρυοσκοπίας*, η οποία εξαρτάται από τη φύση του διαλύτη. Όταν η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος είναι 1 m, τότε η τιμή της ΔT_f είναι αριθμητικά ίση με την K_f.

Γενικά αναφέρουμε ότι οι μεταβολές στο σ.π., που προκαλούνται κατά τη διάλυση μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη, είναι πιο σημαντικές από τις αντίστοιχες του σ.β. Για το λόγο αυτό, και επειδή το σ.π. μετράται πειραματικά με μεγαλύτερη ακρίβεια από το σ.β., η *κρυοσκοπία* βρίσκει πολλές εφαρμογές.

➢ *Κρυοσκοπία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας με βάση τη μέτρηση πειραματικά του ΔT_f,* εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο:

$$\Delta T_f = K_f\, m = K_f \frac{m_{\,ουσίας} \cdot 1000}{M_{r\ ουσίας} \cdot m_{\,διαλύτη}}$$

όπου,

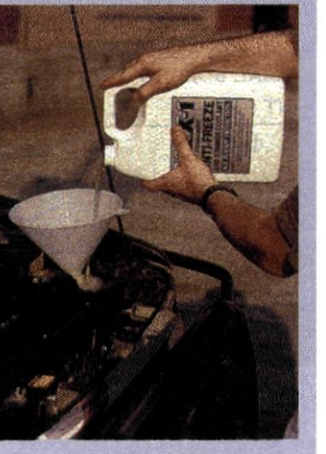
$m_{\,ουσίας}$: η μάζα της διαλυμένης ουσίας

$M_{r\,ουσίας}$: η σχετική μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας και

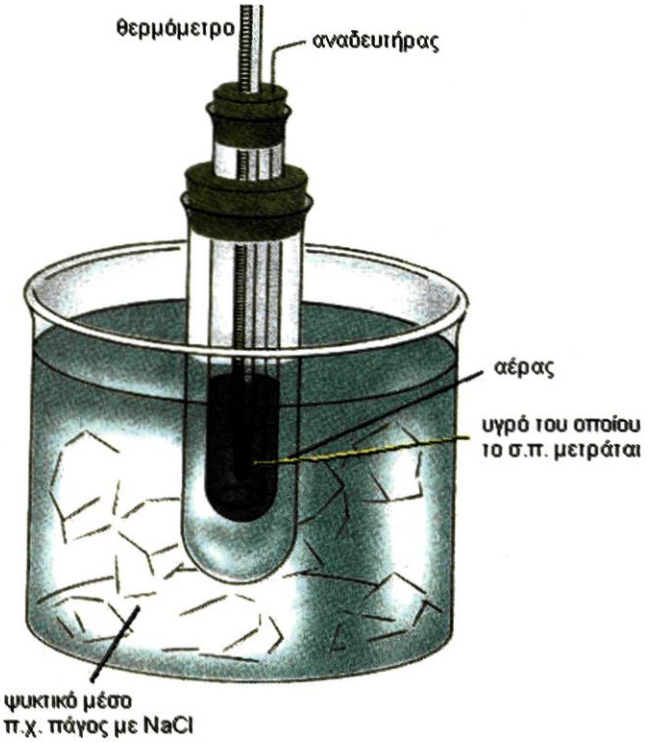
$m_{\,διαλύτη}$: η μάζα του διαλύτη.

• Κανονικό σ.π. είναι το σ.π. της ουσίας σε πίεση 1atm.

Η εξίσωση της ταπείνωσης του σ.π. ισχύει με την προϋπόθεση ότι:
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων.



Η προσθήκη αντιπηκτικών υγρών στο νερό των ψυγείων των αυτοκινήτων, όπως π.χ. της γλυκόλης $C_2H_4(OH)_2$ αποτελεί μια εφαρμογή της ταπείνωσης του σ.π. Άλλη εφαρμογή είναι η χρησιμοποίηση αλάτων, όπως NaCl και $CaCl_2$ για το λιώσιμο των πάγων στους χιονισμένους δρόμους.



ΣΧΗΜΑ 1.14 Διάταξη για τον υπολογισμό του σημείου πήξης ενός υγρού.

Παρακάτω δίνεται πίνακας με τις τιμές των K_b και K_f διαφόρων διαλυτών με τις αντίστοιχες τιμές των σ.β. και σ.π.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5 Σταθερές ανύψωσης σ.β. και ταπείνωσης σ.π. με τις αντίστοιχες τιμές των σ.β. και σ.π. χαρακτηριστικών διαλυτών.

Διαλύτης	K_b $^oC\ m^{-1}$	σ.β. ^oC	K_f $^oC\ m^{-1}$	σ.π. ^oC
νερό, H_2O	0,52	100,0	1,86	0,0
χλωροφόρμιο, $CHCl_3$	3,63	61,2	4,68	-63,5
βενζόλιο, C_6H_6	2,53	80,1	5,12	5,5
τετραχλωράνθρακας, CCl_4	5,02	76,8	29,8	-22,3
οξικό οξύ, CH_3COOH	3,08	118,5	3,59	16,6
αιθανόλη, C_2H_5OH	1,07	78,3		
καμφορά, $C_{10}H_{16}O$			40,0	179,5

*τα σ.β. και σ.π. αναφέρονται στις κανονικές τους τιμές

Μιλώντας γενικά πρέπει να αναφέρει κανείς, ότι η διάλυση 1 mol μιας ουσίας δε δημιουργεί πάντα και 1 mol σωματιδίων στο διάλυμα. Το διαλυμένο σώμα μπορεί να διίσταται (ή ιοντίζεται) πλήρως ή μερικώς σχηματίζοντας έτσι μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων. Στον αντίποδα αυτού είναι δυνατό τα μόρια του διαλυμένου σώματος να συμπυκνώνονται ή να πολυμερίζονται ή να συσσωματώνονται πλήρως ή μερικώς προς μεγαλύτερα συγκροτήματα, οπότε βέβαια ο αριθμός των ανεξαρτήτων σωματιδίων μικραίνει. Τέτοιες πληροφορίες για διάσταση ή πολυμερισμό συχνά προκύπτουν από τη μελέτη των προσθετικών διαλυμάτων του διαλύματος.

Παράδειγμα 1.6

Διαλύονται 3 g θείου σε 100 g κυκλοεξανίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει σημείο πήξης 4,16 °C. Να βρεθούν:

α. Η πειραματική σχετική μοριακή μάζα του θείου .

β. Η ατομικότητα του θείου (ο μοριακός του τύπος)

γ. Η ακριβής σχετική μοριακή μάζα του θείου

Δίνονται A_r S = 32, $K_{f\ \text{κυκλοεξανίου}}$ = 20 °C m^{-1} και σημείο πήξεως του κυκλοεξανίου: 6,5 °C.

ΛΥΣΗ

α. Στο βασικό τύπο: $\Delta T_f = K_f\ m$

θέτουμε ΔT_f = (6,5 – 4,16) °C = 2,34 °C, K_f = 20 °C/m

Υπολογίζουμε τη molality:

Σε 100 g κυκλοεξανίου διαλύονται 3 g S

Σε 1000 g κυκλοεξανίου διαλύονται x;

$$x = \frac{3 \cdot 1000}{100}\text{g ή } \frac{3 \cdot 1000}{100 M_r}\text{ mol}$$

Έτσι έχουμε:

$$2{,}34\,°\text{C} = 20\ \frac{°\text{C}}{\text{m}}\ \frac{3 \cdot 1000}{100 \cdot M_r}\text{m ή } M_{r\ \text{πειραματικό}} = 256{,}4$$

β. Αν ο μοριακός τύπος του S είναι S_x, δηλαδή η ατομικότητά του είναι x, έχουμε: $M_{r\ S_x}$=256,4 ή 32 x = 256,4 ή x =8,01. Άρα, το x θα είναι 8 και ο μοριακός τύπος του θείου είναι S_8.

γ. Από το μοριακό τύπο τώρα υπολογίζουμε την ακριβή σχετική μοριακή μάζα του θείου: $M_{r\ \text{ακριβές}} = 8 \cdot 32 = 256$

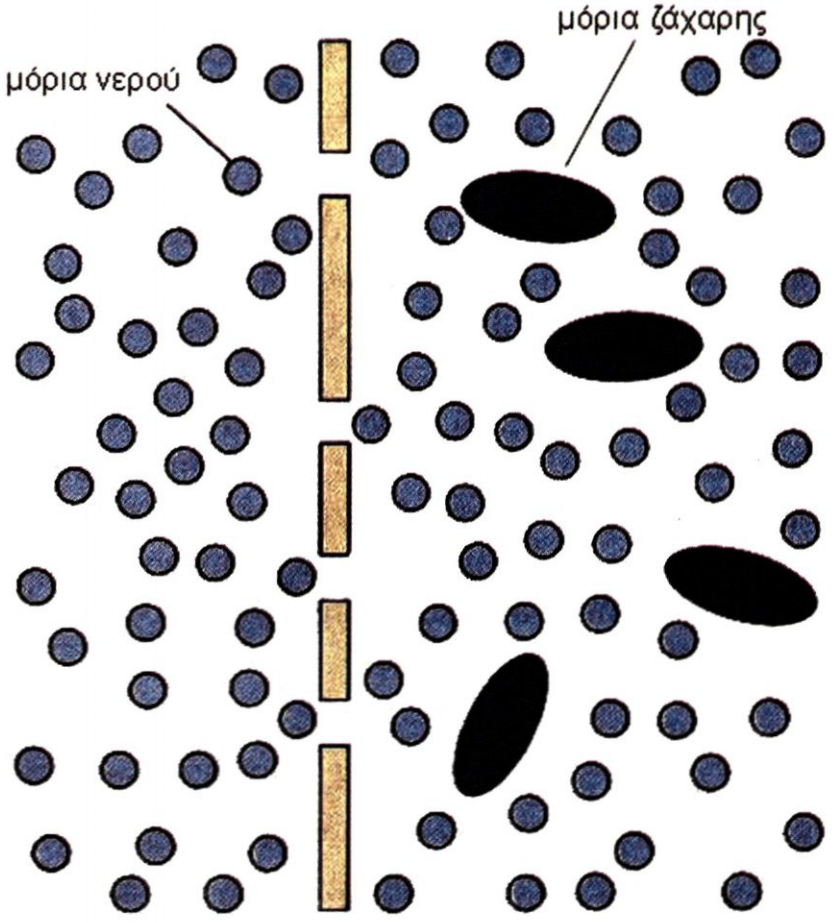
Εφαρμογή

Η προπανόνη βράζει στους 56,38 °C. Διάλυμα περιέχει 20 g προπανόνης και 1,41 g οργανικού στερεού X διαλυμένου στην προπανόνη. Το σημείο βρασμού του διαλύματος είναι 56,88 °C. Ποια είναι η σχετική μοριακή μάζα του X, αν η ζεσεοσκοπική σταθερά της προπανόνης είναι K_b=1,67 °C/ m.

235,5

Ώσμωση και Ωσμωτική πίεση

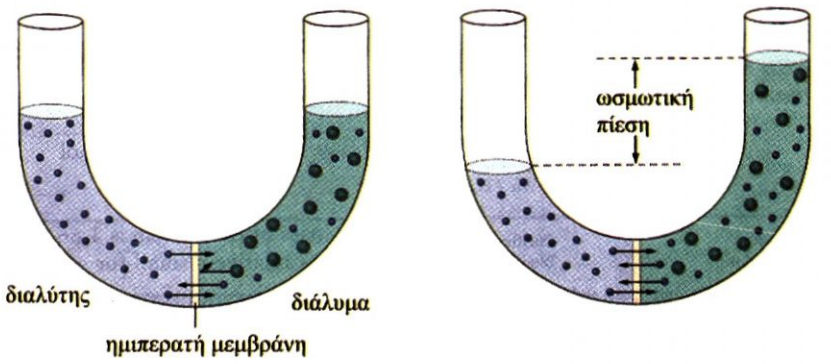
Η ωσμωτική πίεση είναι μία ακόμη προσθετική ιδιότητα των διαλυμάτων, η οποία παρατηρείται μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες. Για να εκδηλωθεί, δηλαδή, απαιτείται μια *ημιπερατή μεμβράνη*, φυσική ή συνθετική, που επιτρέπει κάποιες ουσίες να περνούν και κάποιες όχι (δρα δηλαδή σαν ένα είδος μοριακού κόσκινου).



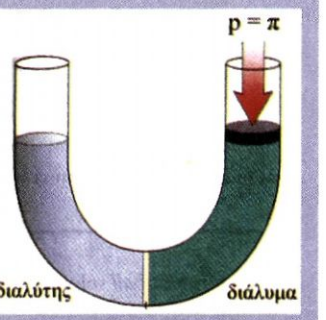
ΣΧΗΜΑ 1.15 Ημιπερατή μεμβράνη που χωρίζει το διαλύτη (νερό) από το διάλυμα (ζαχαρόνερο).

Θεωρήστε μία ημιπερατή μεμβράνη η οποία διαχωρίζει ένα υδατικό διάλυμα από καθαρό νερό. Αν δεν υπήρχε η μεμβράνη το διάλυμα θα ανακατευόταν με το νερό και θα πρόκυπτε ένα ενιαίο αραιότερο διάλυμα. Όμως, η μεμβράνη επιτρέπει μόνο τη δίοδο των μορίων νερού και προς τις δύο κατευθύνσεις και όχι τη δίοδο των μορίων του διαλυμένου σώματος. Έτσι, λοιπόν, το νερό εισέρχεται με μεγαλύτερη ταχύτητα στο δεξί μέρος του δοχείου με σκοπό να εξισώσει τις συγκεντρώσεις στα δύο μέρη. Η διάχυση αυτή των μορίων του νερού γίνεται όχι μόνο μεταξύ του καθαρού νερού και του διαλύματος, αλλά και μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης και ονομάζεται ώσμωση.

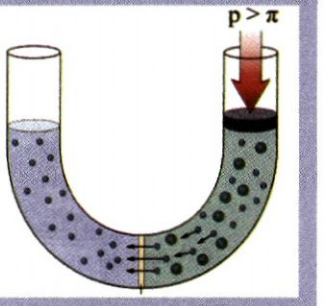
➢ *Ώσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσοτέρων μορίων διαλύτη (συνήθως νερού), μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διαλύτη στο διάλυμα ή από το διάλυμα της μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) στο διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα).*



ΣΧΗΜΑ 1.16 Διαγραμματική απεικόνιση του φαινομένου της ώσμωσης και της ωσμωτικής πίεσης.



Αν η εξωτερική πίεση (P) που ασκείται στην επιφάνεια του διαλύματος είναι ίση με την ωσμωτική πίεση (Π) του διαλύματος, τότε δε λαμβάνει χώρα ώσμωση.



Αν η εξωτερική πίεση (P) που ασκείται στην επιφάνεια του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από την ωσμωτική (Π), τότε έχουμε **αντίστροφη ώσμωση**.

Αποτέλεσμα της ώσμωσης είναι η στάθμη του υγρού να ανεβαίνει στο δεξιό σκέλος του σωλήνα (βλέπε σχήμα 1.17). Θα περίμενε κανείς ότι η ώσμωση θα συνεχιζόταν μέχρι να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων. Μόνο τότε το σύστημα θα έβρισκε τη δυναμική του ισορροπία, οπότε ίδιος αριθμός μορίων διαλύτη θα διαπερνούσε την ημιπερατή μεμβράνη και προς τις δύο κατευθύνσεις. Θα έλεγε κανείς ότι η στάθμη κατ΄ αυτό τον τρόπο θα ανέβαινε συνεχώς μια και το διάλυμα όσο και να αραιωθεί δε θα γίνει ποτέ καθαρό νερό. Όμως, καθώς η στάθμη ανεβαίνει μέσα στο σωλήνα η δημιουργούμενη *υδροστατική πίεση* αυξάνει την ταχύτητα μετακίνησης του νερού προς το διαλύτη. Έτσι, λοιπόν, κάποια στιγμή η στάθμη μέσα στο σωλήνα είναι τέτοια, ώστε οι δύο ταχύτητες μετακίνησης των μορίων νερού προς και από το διαλύτη εξισώνονται, οπότε και το φαινόμενο σταματά.

Την πίεση αυτή της υδροστατική στήλης, που έχει σαν αποτέλεσμα την εξίσωση των ταχυτήτων μετακίνησης του νερού (διαλύτη) μέσω της ημιπερατής μεμβράνης και την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας στο σύστημα, ονομάζουμε ***ωσμωτική πίεση, Π, του διαλύματος***. Προφανώς, η ώσμωση δε θα γινόταν καθόλου αν απ' την αρχή είχε ασκηθεί στην επιφάνεια του διαλύτη πίεση, P ίση με την ωσμωτική πίεση, Π. Συνεπώς,

➢ *Ωσμωτική πίεση διαλύματος, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδίσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος.*

Η ωσμωτική πίεση είναι μία προσθετική ιδιότητα. Εξαρτάται δηλαδή από την ποσότητα (σε mol) του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο όγκο διαλύματος και όχι από την φύση αυτού. Η ωσμωτική πίεση, Π, ενός διαλύματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Pi V = nRT$$

Όπου,

Π : η ωσμωτική πίεση του διαλύματος

V: ο όγκος του διαλύματος

n : ο αριθμός mol της διαλυμένης ουσίας

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: η απόλυτη θερμοκρασία (K)

Επειδή δε $n/V = c$ έχουμε, $\Pi = c\,RT$

Όπου,

c: η συγκέντρωση (Molarity) του διαλύματος.

Η αναλογία της σχέσης με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων είναι και εμφανής και εντυπωσιακή.

Στο εργαστήριο η μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεγαλομοριακών ενώσεων, όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊνικά οξέα, π.χ. για τον προσδιορισμό της σχετικής μοριακής μάζας τους. Σ' αυτά, λόγω του μεγάλου M_r, είναι δύσκολο να παρασκευαστούν σχετικά πυκνά διαλύματα. Όμως, τα αραιά διαλύματά τους έχουν υψηλή τιμή ωσμωτικής πίεσης, Π, η οποία μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια.

➢ *Ωσμωμετρία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό του Π, κάνοντας χρήση της παραπάνω εξίσωσης.*

Αντίστροφη ώσμωση

Αντίστροφη ώσμωση έχουμε, όταν ασκούμε πίεση στο διάλυμα, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από το καθαρό διαλύτη του, μεγαλύτερη από την ωσμωτική του πίεση. Στην περίπτωση αυτή ο διαλύτης διαπερνά την ημιπερατή μεμβράνη, κατά προτίμηση από το διάλυμα της υψηλής προς το διάλυμα της χαμηλής συγκέντρωσης.

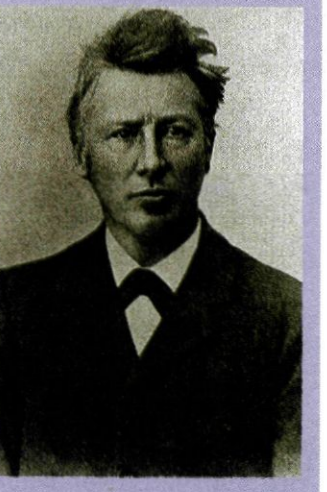
Το φαινόμενο της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκει εφαρμογή στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού, για την επιτυχή αντιμετώπιση του προβλήματος της λειψυδρίας. Αξίζει να σημειώσουμε ότι το νερό των ωκεανών αποτελεί το 97,2% της συνολικής ποσότητας νερού στη Γη.

Η μεγαλύτερη εγκατάσταση αφαλάτωσης στο κόσμο σήμερα βρίσκεται στην Σαουδική Αραβία. Αυτή τροφοδοτεί το 50% του πόσιμου νερού της χώρας, κάνοντας χρήση της αντίστροφης ώσμωσης με το νερό του Περσικού κόλπου. Τα τελευταία χρόνια η μέθοδος αυτή έχει εξαπλωθεί και σε πολλές πόλεις των Ηνωμένων Πολιτειών. Παράδειγμα φέρνουμε την πόλη Σάντα Μπάρμπαρα της Καλιφόρνιας, όπου από το 1992 λειτουργεί εγκατάσταση αντίστροφης ώσμωσης, για την παραγωγή 30400 m^3 πόσιμου νερού τη μέρα. Επίσης κυκλοφορούν στο εμπόριο μικρού μεγέθους αφαλατωτές αντίστροφης ώσμωσης που βρίσκουν χρήση σε κάμπινγκ και θαλάσσια ταξίδια.

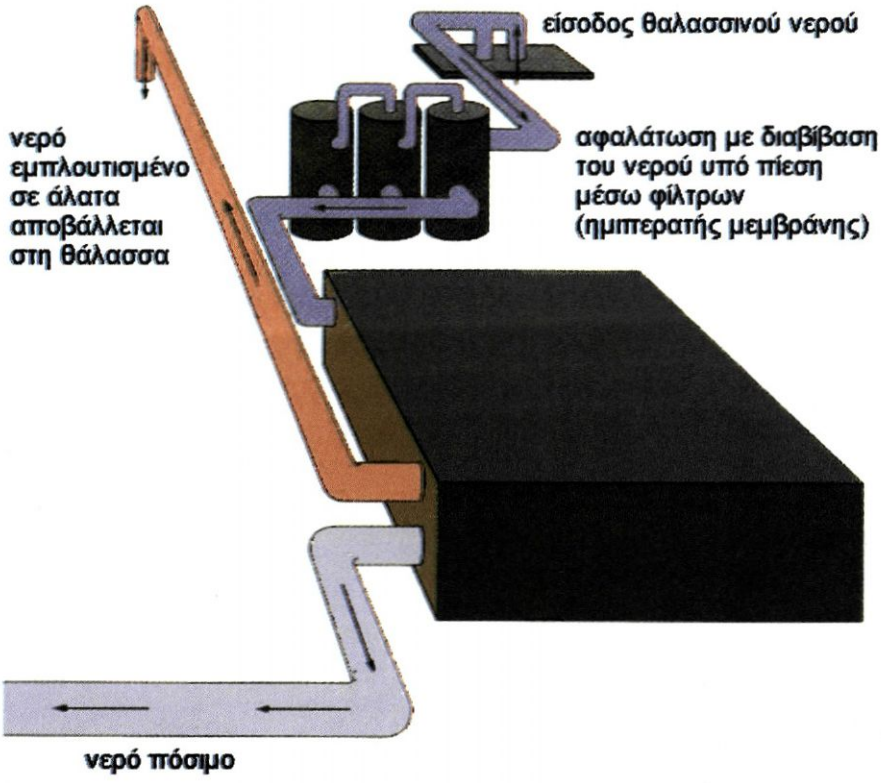
• Η ωσμωτική πίεση είναι η μόνη προσθετική ιδιότητα που εξαρτάται απ' τη θερμοκρασία του διαλύματος.

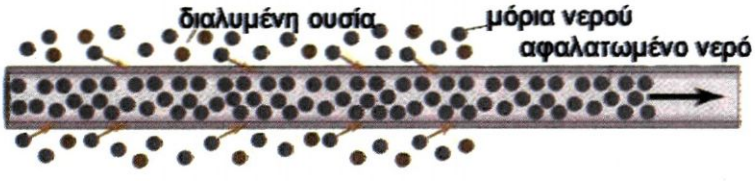
• **Οι εξισώσεις της ωσμωτικής πίεσης ισχύουν με τη προϋπόθεση ότι:**
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων

• **Ισοτονικά διαλύματα:** είναι τα διαλύματα που έχουν την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης (Π = 7,7 atm) π.χ. φυσιολογικός ορός (0,9% w/v NaCl ή διάλυμα γυλκόζης 5,7% w/v) και αίμα.

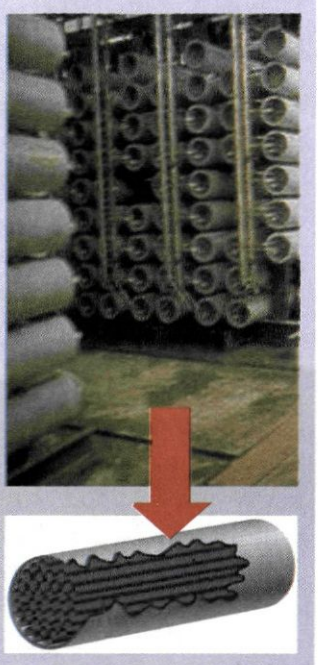


J. H. Van' t Hoff (1852-1911). Δανός χημικός τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1901 (το πρώτο που δόθηκε) για την εργασία του σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων.
Με βάση τις αντιλήψεις του van' t Hoff οι προσθετικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων μπορούν να εκφραστούν με βάση τις σχέσεις:
$\Delta T_f = i\,K_f\,m$
$\Delta T_b = i\,K_b\,m$
$\Pi = i\,CRT$
όπου, i είναι ο συντελεστής Van' t Hoff
Για παράδειγμα i=2 στην περίπτωση του NaCl, καθώς από κάθε mol NaCl προκύπτουν λόγω διάστασης δύο mol ιόντων.





ΣΧΗΜΑ 1.17 α. Διάταξη για την αφαλάτωση του νερού σε μεγάλη κλίμακα (πάνω). β. Όταν το θαλασσινό νερό εισέλθει υπό πίεση στο σύστημα, τότε το καθαρό νερό (μπλε σφαίρες) διέρχεται μέσω της ημιπερατής μεμβράνης και καταλήγει στη δεξαμενή του πόσιμου νερού, ενώ τα άλατα (κόκκινες σφαίρες) μένουν εκτός του συστήματος (κάτω).

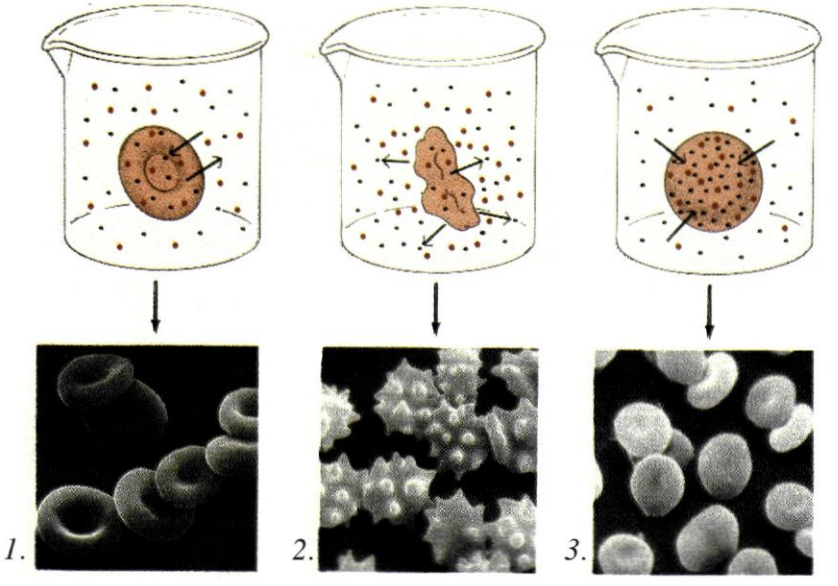


Πάνω. Ο εσωτερικός χώρος σύγχρονης μονάδας αφαλάτωσης με αντίστροφη ώσμωση.
Κάτω. Κάθε κύλινδρος αποτελείται από μερικά εκατομμύρια κοίλες ίνες από ημιπερατή μεμβράνη.

Βιολογική σημασία της ώσμωσης

Το φαινόμενο της ώσμωσης παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλά βιολογικά φαινόμενα που συσχετίζονται με τη λειτουργά του κυττάρου. Η κυτταρική μεμβράνη είναι ημιπερατή μεμβράνη. Δηλαδή επιτρέπει τη δίοδο των μορίων του νερού, όχι όμως των μορίων της πρωτεΐνης ή άλλων μεγαλομορίων. Για να μην έχουμε μορφολογικές μεταβολές των ερυθρών αιμοσφαιρίων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, θα πρέπει τα ενέσιμα διαλύματα π.χ. φυσιολογικός ορός (υδατικό διάλυμα 0,9% w/w. NaCl) να έχουν την ίδια ωσμωτική με το αίμα, δηλαδή περίπου 8 atm.

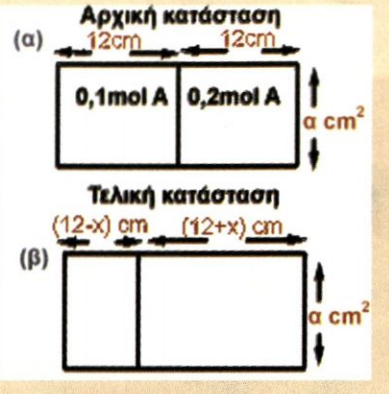
1. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε υδατικό διάλυμα ισοτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. φυσιολογικός ορός), τότε το κύτταρο διατηρεί το μέγεθος του, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού ισούται με τον αριθμό των εξερχόμενων.
2. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα υπερτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό του (πχ πυκνό διάλυμα ζάχαρης), τότε το κύτταρο συρρικνώνεται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού είναι μικρότερος των εξερχόμενων .
3. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα υποτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (πχ καθαρό νερό), τότε το κύτταρο διογκώνεται, καθώς ο αριθμός των εισερχόμενων μορίων νερού είναι μεγαλύτερος των εξερχόμενων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διάρρηξη του κυττάρου. Για παράδειγμα, αν βυθιστούν ερυθρά αιμοσφαίρια σε καθαρό νερό, τότε τα αιμοσφαίρια διογκώνονται και σπάζουν, ενώ διαχέεται η αιμοσφαιρίνη (ερυθρά χρωστική) που περιέχουν στο νερό. Αυτό ονομάζεται ***αιμόλυση*** των ερυθρών αιμοσφαιρίων.



ΣΧΗΜΑ 1.18 Ερυθρά αιμοσφαίρια σε διάλυμα α. ισοτονικό β. υπερτονικό και γ. υποτονικό ως προς το ενδοκυττάριο υγρό.

Παράδειγμα 1.7

Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει μήκος 24 cm και χωρίζεται στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Γεμίζουμε το ένα μέρος με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,1 mol ουσίας Α και το άλλο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,2 mol της Α. Προς τα που θα κινηθεί η μεμβράνη και πόσο;



ΛΥΣΗ

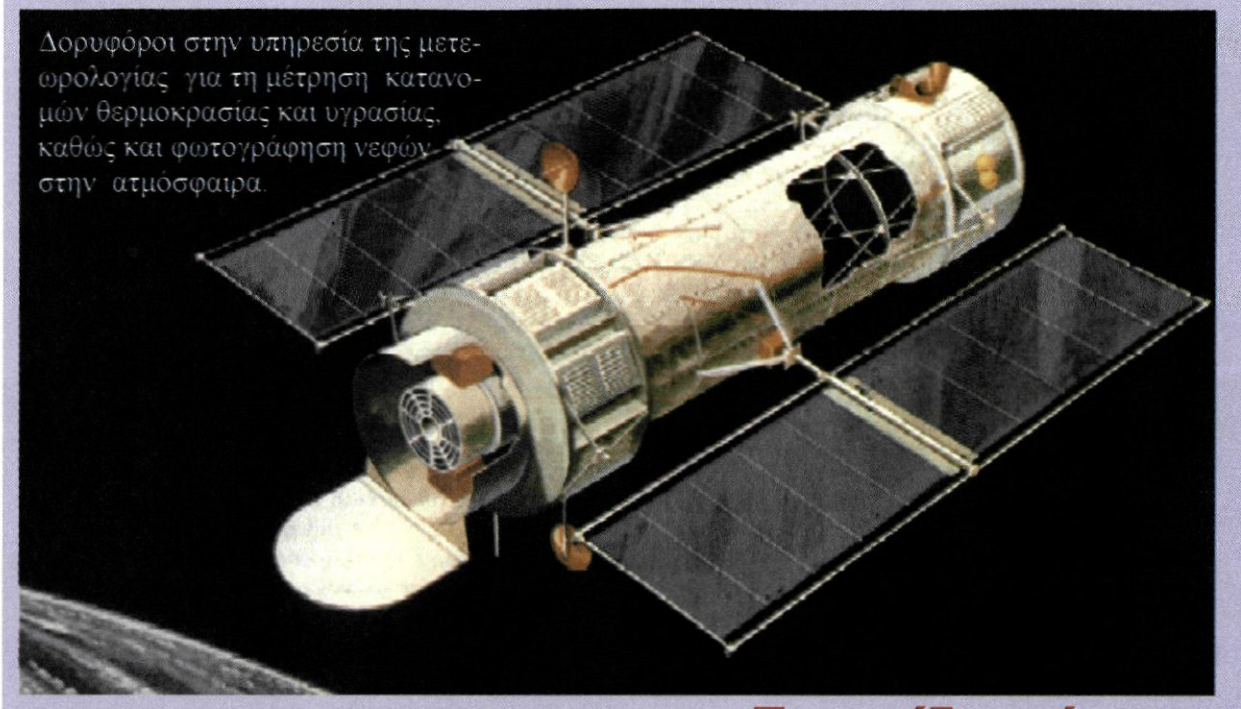
Σύμφωνα με το φαινόμενο της ώσμωσης θα περάσουν μόρια νερού από το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε διαλυμένη ουσία. Το φαινόμενο, όπως αναφέραμε θα σταματήσει, όταν εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Όταν λέμε θα σταματήσει, εννοούμε ότι θα αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία, δηλαδή ο ίδιος αριθμός μορίων διαλύτη περνά από την ημιπερατή μεμβράνη στο ίδιο χρονικό διάστημα και προς τα δύο διαλύματα. Για να συμβεί αυτό στην περίπτωση μας, η μεμβράνη, όπως δείχνει το σχήμα β, θα κινηθεί προς τα αριστερά για να δώσει χώρο στο νερό. Έστω ότι κινείται κατά x cm. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας Α θα παραμείνει η ίδια στα δύο διαλύματα και στην τελική θέση έχουμε:

$c_1 = c_2$ ή $\dfrac{0{,}1\,\text{molA}}{(12-x)\,\alpha\,\text{cm}^3} = \dfrac{0{,}2\,\text{molA}}{(12+x)\,\alpha\,\text{cm}^3}$ ή $x = 4$, η μεμβράνη δηλαδή θα κινηθεί προς τα αριστερά κατά 4 cm.

Εφαρμογή

Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει μήκος 40 cm και χωρίζεται στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Το ένα μέρος είναι γεμάτο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,2 mol ουσίας Α και το άλλο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,5 mol ουσίας Β. Προς τα που και πόσο θα κινηθεί η μεμβράνη και γιατί;

8,57 cm



Δορυφόροι στην υπηρεσία της μετεωρολογίας για τη μέτρηση κατανομών θερμοκρασίας και υγρασίας, καθώς και φωτογράφηση νεφών στην ατμόσφαιρα.

Γνωρίζεις ότι...

Υδρατμοί στον αέρα. Ένα «Δελτίο καιρού».

Το περιεχόμενο του ατμοσφαιρικού αέρα σε υδρατμούς θα μπορούσε να δίνεται σαν τάση των ατμών, αλλά αυτή η πρακτική δεν ακολουθείται. Αντίθετα, εκείνο το οποίο ακούμε στα δελτία του καιρού είναι η υγρασία του αέρα. Ένα μέτρο της ποσότητας των υδρατμών, είναι η απόλυτη υγρασία, η οποία εκφράζει τη μάζα των υδρατμών που περιέχεται σε 1 m^3 αέρα. Σε θερμοκρασία π.χ. 37 °C (310 K) 1 m^3 αέρα μπορεί να περιέχει το πολύ 48 g H_2O. Συνήθως όμως δίνεται ως σχετική υγρασία, η οποία είναι ο λόγος της τρέχουσας ποσότητας των υδρατμών προς την μέγιστη ποσότητα που θα μπορούσε να περιέχει (αν ήταν κορεσμένος). ***Σχετική υγρασία 0 σημαίνει ότι ο αέρας είναι τελείως ξηρός, ενώ 100 % σημαίνει ότι ο αέρας είναι κορεσμένος σε υδρατμούς.***

Η σχετική υγρασία σε ένα δείγμα αέρα αλλάζει με τη θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει, χωρίς να προστίθενται ή αφαιρούνται υδρατμοί στον αέρα, η σχετική υγρασία μικραίνει (αυξάνεται ο παρονομαστής του λόγου). Για παράδειγμα, αν αέρας που έχει στους 15 °C σχετική υγρασία 50 %, θερμανθεί (π.χ. με κεντρική θέρμανση) στους 32 °C, χωρίς να προστεθούν ή αφαιρεθούν υδρατμοί, τότε η σχετική του υγρασία μειώνεται στα 20 % . Από την άλλη πλευρά, αν θερμός αέρας ψυχθεί η σχετική του υγρασία μπορεί να φτάσει το 100 %, το σημείο κόρου όπως λέγεται, οπότε το νερό συμπυκνώνεται ως ομίχλη.

Ανακεφαλαίωση

1. Διαμοριακές δυνάμεις ονομάζονται οι ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους.
2. Διαμοριακές δυνάμεις είναι οι δυνάμεις London, οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου και ο δεσμός υδρογόνου.
3. Η ύλη στη φύση εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές φυσικές καταστάσεις: στερεά, υγρά και αέρια. Η μετάβαση ενός σώματος από τη μια κατάσταση στην άλλη είναι φυσικό φαινόμενο.
4. Μερική πίεση αερίου που βρίσκεται σε αέριο μίγμα, p_A , ονομάζουμε την πίεση που ασκεί το αέριο, αν μόνο του καταλαμβάνει όλο τον όγκο του δοχείου στην ίδια θερμοκρασία.
5. Σύμφωνα με το νόμο του Dalton ή νόμο των μερικών πιέσεων: η ολική πίεση ενός μίγματος αερίων, σε μια ορισμένη θερμοκρασία, είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών αερίων.
6. Προσθετικές ιδιότητες είναι ένα σύνολο ιδιοτήτων στο διάλυμα το οποίο είναι ανεξάρτητο από τη φύση της διαλυμένης ουσίας (μορίων ή ιόντων) και εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη).
7. Προσθετικές ιδιότητες είναι: η μείωση της τάσης των ατμών του διαλύτη, η αύξηση του σημείου βρασμού του διαλύτη, η ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος.
8. Η τάση των ατμών ενός διαλύματος δίνεται από τον τύπο: $P = P^o \chi_{\text{διαλύτη}}$
9. Η αύξηση του σημείου βρασμού του διαλύτη υπολογίζεται από τη σχέση: $\Delta T_b = K_b m$ και αντίστοιχα η ταπείνωση του σημείου πήξης του διαλύτη είναι: $\Delta T_f = K_f m$.
10. Η ωσμωτική πίεση διαλύματος υπολογίζεται από τη σχέση $\Pi = cRT$. Δυο διαλύματα που έχουν την ίδια ωσμωτική πίεση ονομάζονται ισοτονικά.

Λέξεις - κλειδιά

Διαμοριακές δυνάμεις
Δυνάμεις London
Δυνάμεις διπόλου-διπόλου
Δεσμός υδρογόνου
Μεταβολές καταστάσεων
Νόμος μερικών πιέσεων
Προσθετικές ιδιότητες
Νόμος Raoult
Γραμμομοριακό κλάσμα
Ζεσεοσκοπία
Ζεσεοσκοπική σταθερά
molality
Κρυοσκοπία
Κρυοσκοπική σταθερά
Ώσμωση, Ωσμωτική πίεση
Ισοτονικά διαλύματα

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις Επανάληψης

1. Τι είναι διαμοριακές δυνάμεις;

2. Πόσα είδη διαμοριακών δυνάμεων γνωρίζετε;

3. Ποιο είναι το χαρακτηριστικό μέγεθος ενός διπόλου;

4. Τι ονομάζονται δυνάμεις London ή διασποράς;

5. Τι γνωρίζετε για το δεσμό υδρογόνου;

6. Τι είναι τάση ατμών;

7. Τι αναφέρει ο νόμος μερικών πιέσεων του Dalton;

8. Τι ονομάζονται προσθετικές ιδιότητες διαλύματος;

9. Έχουν προσθετικές ιδιότητες τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα;

10. Ποιος είναι ο νόμος του Raoult;

11. Τι ονομάζεται ζεσεοσκοπική σταθερά και από τι εξαρτάται;

12. Τι ονομάζεται κρυοσκοπική σταθερά και από τι εξαρτάται;

13. Τι είναι ώσμωση;

14. Τι ονομάζεται ωσμωτική πίεση διαλύματος και πώς υπολογίζεται;

15. Τι είναι ισοτονικά διαλύματα;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Διαμοριακές Δυνάμεις

16. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Οι ..... μπορούν να χωριστούν σε ..... μεγάλες κατηγορίες: (i) Δυνάμεις διπόλου-..... (ii) Δυνάμεις ..... και (iii) Δεσμός .....

β. Ο Van der Waals το 1873 για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των ..... αερίων από την καταστατική εξίσωση των ..... αερίων, ανέφερε την ύπαρξη ..... δυνάμεων.

γ. Στα αέρια οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ..... σε σύγκριση με τα υγρά.

δ. Μερική ..... είναι η πίεση που ασκεί το αέριο αν έχει τον ..... του δοχείου.

17. Να κατατάξετε τα επόμενα σώματα με σειρά αυξανόμενου σημείου βρασμού και ερμηνεύσετε τη σειρά αυτή με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται σε κάθε περίπτωση.

α. Χλώριο Cl_2 β. Χλωριούχο Νάτριο NaCl

γ. Υδροχλώριο HCl δ. Υδροφθόριο HF

18. Να σημειώσετε με Σ τις σωστές από τις επόμενες προτάσεις και με Λ τις λανθασμένες.

α. Το μόριο του H_2 επειδή είναι μικρότερο από το μόριο του HCl έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή από αυτό.

β. Το H_2S βράζει πιο εύκολα από το H_2O.

γ. Το κανονικό εξάνιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το 2,3-διμεθυλοβουτάνιο.

δ. Το HCl έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή από το HBr γιατί το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Br.

19. Να εξηγήσετε τις διαφορές στα σημεία βρασμού μεταξύ των δύο μελών κάθε ζεύγους.

	Ουσία 1	σ.β. / °C	Ουσία 2	σ.β. / °C
α΄ ζεύγος	CH_3-O-CH_3	35	CH_3CH_2OH	79
β΄ ζεύγος	HF	20	HCl	-85
γ΄ ζεύγος	CCl_4	76	LiCl	1360
δ΄ ζεύγος	HCl	-85	LiCl	1360

20. Ποια είναι η σωστή σειρά για τα σημεία βρασμού των ουσιών H_2, HF, HCl;

α. σ.β.(H_2) < σ.β.(HF) < σ.β.(HCl)

β. σ.β.(H_2) < σ.β.(HCl) < σ.β.(HF)

γ. σ.β.(HCl) < σ.β.(H_2) < σ.β.(HF)

δ. σ.β.(HF) < σ.β.(H_2) < σ.β.(HCl)

21. Να αντιστοιχίσετε το σημείο βρασμού κάθε αλκανίου που βρίσκεται στη στήλη ΙΙ με το συντακτικό τύπο του αλκανίου που βρίσκεται στη στήλη Ι.

συντακτικός τύπος	σημείο βρασμού / °C
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	28
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	36
$CH_3C(CH_3)_2CH_3$	9,5

22. Ποια είναι η σωστή σειρά για τα σημεία βρασμού NH_3, PH_3, AsH_3;

α. σ.β.(NH_3) > σ.β.(PH_3) > σ.β.(AsH_3)

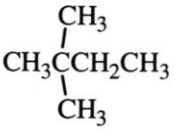
β. σ.β.(AsH_3) > σ.β.(PH_3) > σ.β.(NH_3)

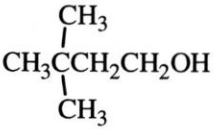
γ. σ.β.(NH_3) > σ.β.(AsH_3) > σ.β.(PH_3)

δ. σ.β.(PH_3) > σ.β.(AsH_3) > σ.β.(NH_3)

23. Ποιο από τα ακόλουθα υγρά αναμένεται να έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού;

α. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

β. 

γ. 

δ. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

ε. $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$

• Η τιμή της παγκόσμιας σταθεράς των αερίων θεωρείται δεδομένη για τις ασκήσεις: R=0,082 L atm mol^{-1} K^{-1}

β. Νόμος μερικών πιέσεων - Τάση ατμών

24. Σε δοχείο περιέχεται μίγμα N_2 και NO με μερικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm και 3 atm. Η ολική πίεση του μίγματος είναι:

α. 1 atm; β. 6 atm; γ. 5 atm; δ. 10 atm;

25. Σε δοχείο περιέχονται 2 mol αερίου B και εισάγουμε 2 mol αερίου A τα οποία ασκούν μερική πίεση p_A = 4,1 atm σε T = 800 K. Ο όγκος του δοχείου είναι:

α. 16 L β. 32 L γ. 48 L δ. 64 L

26. Σε δοχείο όγκου V = 82 L και θερμοκρασίας θ = 127 °C περιέχεται αέριο μίγμα που περιέχει 2 mol H_2 και 3 mol CO_2.

α. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε αερίου;

β. Ποια είναι η ολική πίεση του μίγματος;

0,8 atm - 1,2 atm

27. Αέριο μίγμα περιέχει 4 mol H_2S και 6 mol SO_2 και έχει ολική πίεση P=30 atm. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε αερίου στο μίγμα;

12 atm - 18 atm

28. Αέριο μίγμα περιέχει 1 g H_2 και 5 g He και βρίσκεται σε δοχείο όγκου 8,2 L στους 227 °C. Η πίεση του μίγματος είναι:

α. 3,5 atm β. 8,75 atm γ. 1,75 atm δ. 17,5 atm

29. Σε δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία T περιέχεται αέριο μίγμα που περιέχει 2 mol H_2, 4 mol CO_2, 5 mol N_2 και 7 mol Ne. Να αντιστοιχίσετε τη

μερική πίεση που ασκεί κάθε αέριο και που είναι στη πρώτη στήλη με το αέριο που είναι στη δεύτερη στήλη .

Αέριο	P / atm
CO_2	21
H_2	12
N_2	6
Ne	15

• Η σχετική ατομική μάζα (Ατομικό Βάρος) τις πιο πολλές φορές στην Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται με ΑΒ. Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται A_r.

30. Σε δοχείο όγκου 41 L και στους 227 °C περιέχονται 4 αέρια: H_2, SO_2, Cl_2 και Ne. Στον ακόλουθο πίνακα δίνεται για κάθε αέριο μια πληροφορία και ζητείται να συμπληρωθεί ο πίνακας.

• Η σχετική μοριακή μάζα (Μοριακό Βάρος) τις πιο πολλές φορές στην Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται με ΜΒ. Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται M_r.

	m /g	n /mol	$p_{\text{μερική}}$ /atm	Αριθμός μορίων
H_2	4			
SO_2			6	
Ne		5		
Cl_2				$3N_A$

P_{H_2}=2 atm

n_{SO_2}=6 mol

31. Σε δοχείο σταθερού όγκου V που περιέχει ξηρό αέρα στους 25 °C εισάγουμε 3 σταγόνες νερού, οπότε εξατμίζονται οι 2,5 σταγόνες και αποκαθίσταται η ισορροπία: $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Αν στην ίδια θερμοκρασία και σε δοχείο του ίδιου όγκου με ξηρό αέρα , εισάγουμε 6 σταγόνες των οποίων ο όγκος θεωρείται αμελητέος ως προς τον όγκο του δοχείου, πόσες σταγόνες θα εξατμιστούν για να αποκατασταθεί η παραπάνω ισορροπία;

α. 4 β. 3 γ. 2,5 δ. 5

32. Τάση ατμών ενός υγρού σε ορισμένη θερμοκρασία T είναι η πίεση:

α. Που ασκούν οι ατμοί του στη θερμοκρασία T,

β. 1 atm,

γ. Που ασκούν οι κορεσμένοι ατμοί του στη θερμοκρασία T,

δ. Που ασκούν οι ατμοί του σε δοχείο όγκου 1 L.

* **33.** Σε τρία δοχεία Α, Β, Γ όγκου 1 L, 2 L, 3 L, περιέχεται νερό όγκου 100 mL, 200 mL και 300 mL αντίστοιχα στην ίδια θερμοκρασία. Για τις τάσεις των ατμών στα τρία δοχεία ισχύει:

α. $P_A < P_B < P_\Gamma$ γ. $P_A = P_B = P_\Gamma$

β. $P_A > P_B > P_\Gamma$ δ. $P_A + P_B = P_\Gamma$

34. Η τάση ατμών του κοινού αιθέρα (διαιθυλαιθέρας) εξαρτάται:

α. Από το δοχείο που περιέχει τον υγρό αιθέρα

β. Από την μάζα του υγρού αιθέρα

γ. Από τη θερμοκρασία
δ. Από όλους αυτούς τους παράγοντες

γ. Προσθετικές ιδιότητες – Νόμος Raoult

35. Προσθετικές ιδιότητες ονομάζονται οι ιδιότητες των διαλυμάτων που εξαρτώνται μόνο:
α. Από τη φύση της διαλυμένης ουσίας
β. Από τη μάζα της διαλυμένης ουσίας
γ. Από το άθροισμα των μαζών διαλυμένης ουσίας και διαλύματος
δ. Από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη.

36. Η τάση ατμών διαλύματος γλυκόζης (Α) στους 35 °C είναι P_1=31 mmHg. Αν στο διάλυμα (Α) προσθέσουμε ποσότητα γλυκόζης και η ποσότητα του νερού μείνει σταθερή, η τάση των ατμών του νέου διαλύματος στους 35 °C θα γίνει:
α. 32 mmHg β. 31 mmHg γ. 30,8 mmHg δ. 31,2 mmHg

37. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης με molality 0,6 m στους 30 °C έχει την ίδια τάση ατμών στους 30 °C με:
α. Διάλυμα ουρίας 0,6 m
β. Διάλυμα φρουκτόζης 0,6 m
γ. Διάλυμα ζάχαρης 0,6 m
δ. Όλα τα προηγούμενα
Δίνονται οι σχετικές μοριακές μάζες (M_r): γλυκόζης: 180, ουρίας: 60, φρουκτόζης: 180, ζάχαρης: 342.

38. Ποιο από τα επόμενα υδατικά διαλύματα έχει μικρότερη τάση ατμών στους 30 °C;
α. Μοριακό διάλυμα ουσίας Α 10% κ.β.(w/w) ($M_{r\,A}$=100)
β. Μοριακό διάλυμα ουσίας Β 10% κ.β.(w/w) ($M_{r\,B}$=120)
γ. Μοριακό διάλυμα ουσίας Γ 10% κ.β.(w/w) ($M_{r\,\Gamma}$=150)
δ. Μοριακό διάλυμα ουσίας Δ 10% κ.β.(w/w) ($M_{r\,\Delta}$=180)

39. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος η τάση των ατμών του αυξάνεται ή ελαττώνεται και γιατί;

40. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης (Α) έχει τάση ατμών σε θερμοκρασία θ P_A=30 mmHg, ενώ το καθαρό νερό στη θερμοκρασία αυτή έχει P^o=31 mmHg. Στην ίδια θερμοκρασία το υδατικό διάλυμα γλυκόζης (Β) έχει τάση ατμών P_B=29 mmHg. Αναμιγνύουμε ίσες μάζες από τα δύο διαλύματα. Είναι σωστό ή λάθος ότι η τάση των ατμών του διαλύματος (Γ) που θα προκύψει θα είναι α. P_Γ = 5 9 mmHg β. P_Γ = 28 mmHg

41. Σε 18 mol βενζολίου και σε θερμοκρασία θ διαλύουμε 1 mol 1,2-διβρωμοαιθανίου και προκύπτει διάλυμα Χ. Ποια η τάση των ατμών του Χ, αν το 1,2-διβρωμοαιθάνιο θεωρείται ότι δεν είναι πτητικό και η τάση των ατμών του καθαρού βενζολίου στη θερμοκρασία θ είναι P^o=57 mmHg;

54 mmHg

42. Η τάση ατμών του βενζολίου (C_6H_6) στους 10 °C είναι P^o=130 mmHg. Διαλύουμε σε 100 g βενζολίου 10 g ουσίας Α μη πτητικής και σχηματίζεται μοριακό διάλυμα, το οποίο στους 10°C έχει τάση ατμών ίση με 120 mmHg. Ποιο είναι το M_r της Α;

93,6

* **43.** Οργανική ουσία Α μη πτητική βρέθηκε ότι έχει εμπειρικό τύπο $(CO_2H)_x$. Διαλύονται 5,3 g της Α σε 160 g διαλύτη Δ στους 30 °C και η τάση ατμών του μοριακού διαλύματος που προκύπτει είναι 102 mmHg. Ο διαλύτης Δ έχει τάση ατμών στους 30 °C ίση με 105 mmHg. Να βρείτε:

α. την πειραματική σχετική μοριακή μάζα της Α,

β. τον μοριακό τύπο της Α,

γ. την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας της Α.

α.89,8 β.$C_2O_4H_2$ γ.90

* **44.** Σε 500 g οργανικού διαλύτη Δ που έχει $M_{r\,\Delta}$=100 διαλύουμε 70 g ισομοριακού μίγματος δύο μη πτητικών ουσιών, Α που έχει $M_{r\,A}$=80 και Β που έχει $M_{r\,B}$=60. Ποια η τάση των ατμών του διαλύματος που προκύπτει στους 25 °C αν η τάση των ατμών του διαλύτη Δ στους 25 °C είναι P^o=120 mmHg;

100 mmHg

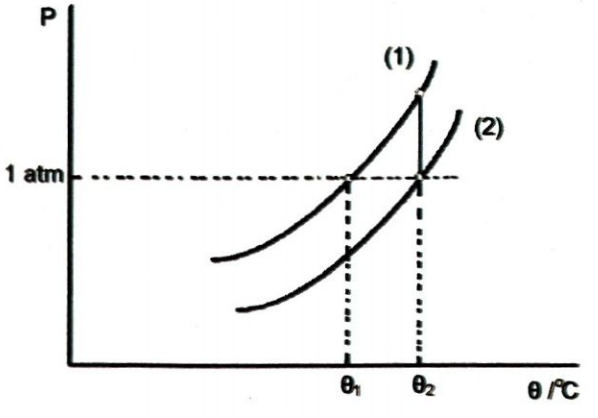
δ. Ζεσεοσκοπία - Κρυοσκοπία

45. Στο σχήμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η τάση των ατμών του νερού και ενός διαλύματος ζάχαρης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

α. Να σημειωθεί ποια καμπύλη αφορά το νερό και ποια το διάλυμα

β. Να σημειωθεί το κανονικό σημείο βρασμού του νερού και του διαλύματος

γ. Να σημειωθεί η διαφορά σημείου βρασμού διαλύματος και διαλύτη.



46. Να σημειώσετε με Σ κάθε σωστή από τις επόμενες προτάσεις και με Λ κάθε λανθασμένη.

α. Υδατικό διάλυμα ουρίας αραιώνεται με νερό οπότε μεγαλώνει το

σημείο βρασμού του διαλύματος

β. Κατά τη διάρκεια του βρασμού ενός διαλύματος σε ένα ανοιχτό δοχείο η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

γ. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης (M_r =180) 1% w/w έχει το ίδιο σημείο ζέσεως με υδατικό διάλυμα καλαμοσάκχαρου (M_r =342) 1% w/w

δ. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος γλυκόζης προκύπτει διάλυμα με μεγαλύτερο σημείο πήξεως από το αρχικό.

47. Να τοποθετήσετε με τη σειρά σημείου βρασμού (πρώτο αυτό που έχει μεγαλύτερο σ.ζ.) τα επόμενα υδατικά διαλύματα:

α. Γλυκόζης (M_r=180) 1% w/w

β. Ουρίας (M_r =60) 1% w/w

γ. Καλαμοσάκχαρου (M_r =342) 1% w/w

48. Τα προηγούμενα διαλύματα να τοποθετηθούν με τη σειρά σημείου πήξεως (πρώτο αυτό που έχει μεγαλύτερο σ.π.)

49. Το σημείο βρασμού υδατικού διαλύματος είναι 100,4 °C. Το σημείο πήξεως του ίδιου διαλύματος είναι:

(α) –2,40 ° (β) –1,43 ° (γ) –0,143 ° (δ) –0,226 °

$K_{b\,H_2O} = 0{,}52\ °C\,m^{-1}$, $K_{f\,H_2O} = 1{,}86\ °C\,m^{-1}$

50. Να σημειώσετε με Σ τις σωστές και με Λ τις λανθασμένες από τις επόμενες προτάσεις.

α. Ο ίδιος αριθμός mol ουρίας και γλυκόζης, όταν διαλυθούν στην ίδια ποσότητα νερού, δίνουν δύο διαλύματα με το ίδιο σημείο πήξεως

β. Ο ίδιος αριθμός γραμμαρίων ζάχαρης και γλυκόζης, όταν διαλυθούν στην ίδια ποσότητα νερού, προκαλούν την ίδια μεταβολή στο σημείο ζέσεως

γ. Κατά την αραίωση ενός διαλύματος ζάχαρης προκύπτει διάλυμα με μεγαλύτερο σημείο πήξεως.

δ. Αναμειγνύονται ίσες μάζες δυο υδατικών διαλυμάτων ζάχαρης με σημεία ζέσεως αντίστοιχα 101 °C και 102 °C, οπότε προκύπτει διάλυμα με σημείο βρασμού 103 °C.

*** 51.** Από τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης προέκυψε ότι οργανική ουσία Α έχει εμπειρικό τύπο $(CH_2O)_x$. Εξάλλου, όταν διαλυθούν 3,1 g της Α σε 100 g H_2O, δημιουργείται διάλυμα το οποίο έχει σημείο βρασμού 100,26 °C.

Αν γνωρίζουμε ότι $K_{b\,H_2O} = 0{,}52\ °C\,m^{-1}$ να βρείτε:

α. την πειραματική σχετική μοριακή μάζα της Α,

β. τον μοριακό τύπο της Α,

γ. την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας της Α.

α. 62, β. $C_2H_4O_2$, γ. 60

*** 52.** Διαλύονται 3 g θείου σε 100 g κυκλοεξανίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει σημείο πήξεως 4,16 °C. Να βρείτε:

α. την πειραματική σχετική μοριακή μάζα του θείου,

β. την ατομικότητα του θείου (ο μοριακός του τύπος),
γ. την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας του θείου.
Δίνονται $K_{f\ \text{κυκλοεξανίου}} = 20\ °C\ m^{-1}$ και σημείο πήξεως κυκλοεξανίου: 6,5 °C.

α. 256,4 β. 8 γ. 256

53. Πόσα γραμμάρια μεθανόλης (CH_3OH) πρέπει να προστεθούν σε 10 L νερού για να χαμηλώσει το σημείο πήξεως του νερού από τους 0 °C στους –18,6 °C;
Δίνονται : $\rho_{H_2O} = 1\ g.mL^{-1}$ και $K_{f\ H_2O} = 1{,}86\ °C\ m^{-1}$

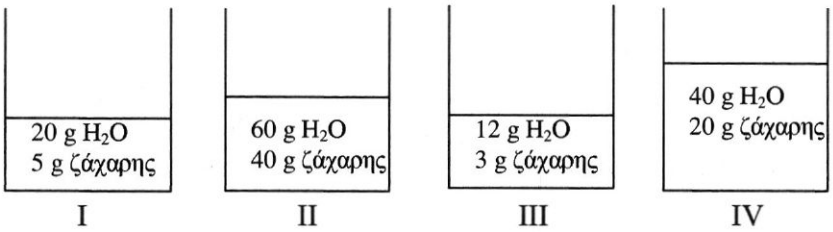
3200 g – 3200 g

*** 54.** Αν η γλυκερίνη $C_3H_5(OH)_3$ και η γλυκόλη $C_2H_4(OH)_2$ έχουν την ίδια τιμή ανά kg ποια από τις δύο θα προτιμούσατε σαν αντιπηκτικό για το ψυγείο του αυτοκινήτου σας;

55. Με την προσθήκη 7 g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) σε 70 g νερού σχηματίζεται διάλυμα.
α. Ποια είναι η κατά βάρος περιεκτικότητα του διαλύματος (w/w);
β. Θερμαίνουμε το διάλυμα, ώστε να αρχίσει να βράζει. Ποιο το σημείο βρασμού του διαλύματος;
γ. Σταματάμε το βρασμό, όταν το θερμόμετρο που είναι βυθισμένο στο διάλυμα δείξει 100,7 °C. Ποια είναι η κατά βάρος περιεκτικότητα του διαλύματος που απέμεινε (w/w); Δίνεται : $K_{b\ H_2O} = 0{,}52\ °C\ m^{-1}$

α. 9,1% w/w
β. 100,15°C
γ. 31,5% w/w

*** 56.** Δίνονται τα επόμενα διαλύματα ζάχαρης σε νερό:



α. Ποιο από τα τέσσερα έχει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού;
β. Ποιο έχει το μεγαλύτερο σημείο πήξεως;
γ. Ποια έχουν το ίδιο σημείο βρασμού;
δ. Αν αναμείξουμε τα διαλύματα I και III θα προκύψει διάλυμα το οποίο σε σχέση με το II έχει μεγαλύτερο ή μικρότερο σημείο βρασμού;

α. II β. I,III γ. I,III
δ. μικρότερο

ε. Ωσμωτική Πίεση

57. Τι συμβαίνει κατά την επαφή δύο Γ μοριακών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης μέσω ημιπερατής μεμβράνης;

58. Τι συμβαίνει κατά την επαφή διαλύματος και διαλύτη μέσω ημιπερατής μεμβράνης;

59. Ποιος είναι ο νόμος που καθορίζει την τιμή της ωσμωτικής πίεσης; Να εξηγήσετε γιατί η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα.

60. Να σημειώσετε όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές με ένα Σ και όσες είναι λανθασμένες με ένα Λ.

α. Σε διάλυμα ζάχαρης και σε σταθερή θερμοκρασία διαλύουμε νέα ποσότητα ζάχαρης και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος αυξάνεται.

β. Αναμιγνύουμε ίσους όγκους δύο διαλυμάτων ζάχαρης σε σταθερή θερμοκρασία με ωσμωτικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm και 4atm και προκύπτει διάλυμα με ωσμωτική πίεση 6 atm.

γ. Αν θερμάνουμε ένα διάλυμα η ωσμωτική πίεσή του αυξάνεται.

δ. Το φαινόμενο της ώσμωσης πραγματοποιείται μόνο όταν έρθουν σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης ο καθαρός διαλύτης με ένα διάλυμα.

61. Ποιο από τα επόμενα υδατικά μοριακά διαλύματα έχει τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση στους 27 °C;

α. Διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 5% w/v (κατ'όγκο)

β. Διάλυμα ουρίας (CH_4N_2O) περιεκτικότητας 5% w/v (κατ'όγκο)

γ. Διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) περιεκτικότητας 5% w/v (κατ'όγκο)

62. Σε 1 L διαλύματος ζάχαρης με ωσμωτική πίεση Π = 4 atm στους 27 °C προσθέτουμε 7 L H_2O και παίρνουμε 8 L διαλύματος το οποίο έχει στους 27 °C ωσμωτική πίεση:

α. 8 atm β. 32 atm γ. 0,5 atm δ. 2 atm

63. Να αντιστοιχίσετε κάθε διάλυμα γλυκόζης της $1^{ης}$ στήλης που βρίσκεται στους 27 °C με την ωσμωτική πίεση που αναφέρεται στη $2^{η}$ στήλη.

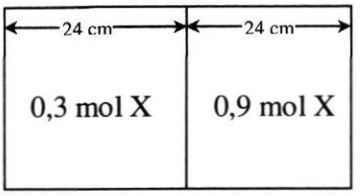
c / mol L^{-1}	Π /atm
0,1	24,6
1,0	12,3
0,2	2,46
0,5	4,92

* **64.** Παρασκευάσαμε 3 διαλύματα γλυκόζης με συγκεντρώσεις αντίστοιχα 0,2 M (διάλυμα Α), 0,3 M (διάλυμα Β) και 0,1 M (διάλυμα Γ).

α. Τι θα συμβεί στη συγκέντρωση του διαλύματος Α, αν έρθει το διάλυμα σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με το διάλυμα Β ή έρθει σε επαφή με το διάλυμα (Γ);

β. Αν αναμείξουμε ίσους όγκους των διαλυμάτων (Β) και (Γ) θα προκύψει διάλυμα (Δ) το οποίο είναι σε σχέση με το διάλυμα (Α) είναι i) υποτονικό, ii) ισοτονικό ή iii) υπερτονικό;

65. Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει μήκος 48 cm και χωρίζεται στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη (βλ. σχήμα). Γεμίζουμε το ένα μέρος με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,3 mol ουσίας Χ και το άλλο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,9 mol της ουσίας Χ. Προς τα πού θα κινηθεί η μεμβράνη και πόσο;



12 cm

*** 66.** Διαλύουμε μίγμα που περιέχει 0,5 mol γλυκόζης και 1,5 mol ζάχαρης και παίρνουμε διάλυμα που έχει ωσμωτική πίεση στους 27 °C ίση με 4,92 atm. Ποιος είναι ο όγκος του διαλύματος;

10 L

*** 67.** 34 g μίγματος 2 ουσιών Α με σχετική μοριακή μάζα $M_{r\,A}$=100 και Β με σχετική μοριακή μάζα $M_{r\,B}$ = 80 διαλύονται στο νερό και δημιουργούν μοριακό διάλυμα όγκου 1 L που έχει ωσμωτική πίεση στους 27 °C ίση με 9,84 atm. Ποια είναι η σύσταση του μίγματος των 34 g;

10 g, 24 g

*** 68.** Σε 2 L διαλύματος γλυκόζης που έχει ωσμωτική πίεση Π_1=3 atm προσθέτουμε 4 L διαλύματος ζάχαρης που έχει ωσμωτική πίεση Π_2 = 4 atm και παίρνουμε τελικά 6 L τελικού διαλύματος Α. Ποια είναι η ωσμωτική πίεση του Α; Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία.

11/3 atm

*** 69.** Πόσα λίτρα διαλύματος γλυκόζης ωσμωτικής πίεσης Π_1=2 atm πρέπει να προσθέσουμε σε 6 L διαλύματος γλυκόζης ωσμωτικής πίεσης Π_2 = 5 atm, για να πάρουμε διάλυμα με ωσμωτική πίεση Π_3=3 atm;

12 L

70. Ένα μοριακό διάλυμα ουσίας Α με περιεκτικότητα 4,25% κ.ο. (w/v) είναι ισοτονικό στην ίδια θερμοκρασία με ένα δεύτερο μοριακό διάλυμα ουσίας Β περιεκτικότητας 10 g/L. Αν η σχετική μοριακή μάζα της Β είναι 60, να βρείτε τη σχετική μοριακή μάζα της Α.

255

Γενικά προβλήματα

*** 71.** Σε κάθε ένα από τα σημεία πήξεως της 1ης στήλης που έχουν 4 υδατικά διαλύματα να αντιστοιχίσετε το σημείο βρασμού που θα έχει το αντίστοιχο διάλυμα και είναι στη 2η στήλη.

σημείο πήξεως / °C	σημείο βρασμού / °C
-0,93	100,52
-1,86	100,052
-0,186	100,104
-0,372	100,26

**** 72.** Διαλύονται 20 g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) που περιέχει 10% κ.β. υγρασία σε 98 g H_2O και παίρνουμε διάλυμα Α.

α. Ποιο είναι το σημείο βρασμού του Α;

($K_{b\,H_2O}$ = 0,52 °C m^{-1})

β. Αν το διάλυμα Α έχει πυκνότητα ρ =1,18 g mL^{-1} να βρείτε την ωσμωτική πίεση του Α στους 27 °C.

α. 100,52 °C
β. 26,4 atm

*** 73.** Σε ένα ποτήρι περιέχεται καθαρό νερό. Σε ένα άλλο όμοιο ποτήρι περιέχεται ίσος όγκος διαλύματος γλυκόζης 1 mol L^{-1}. Τα δυο ποτήρια τοποθετούνται σε χώρο σταθερής θερμοκρασίας. Τίνος ποτηριού η στάθμη θα είναι χαμηλότερη μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα και γιατί;

*** 74.** 1 g ουσίας Α που έχει σχετική μοριακή μάζα 74, διαλύεται σε 250 g διαλύτη Δ και το διάλυμα έχει σημείο πήξεως 16,3 °C. 4,46 g ουσίας Β διαλύονται σε 200 g του ίδιου διαλύτη και το διάλυμα έχει σημείο πήξεως 15,6 °C. Αν το σημείο πήξεως του καθαρού διαλύτη είναι 16,5 °C, να βρείτε τη σχετική μοριακή μάζα της Β.

91,67

*** 75.** Ένα υδατικό διάλυμα μάζας 75 g διαπιστώθηκε ότι έχει τάση ατμών P = 40 mmHg στους 35 °C και περιέχει 3 g ουρίας (CH_4N_2O), η οποία δεν είναι πτητική ουσία. Αν η τάση των ατμών του νερού στους 35 °C είναι 40,5 mmHg να εξετάσετε αν το διάλυμα περιέχει και άλλη διαλυμένη ουσία εκτός από την ουρία.

όχι

76. Διαλύονται 3 g θείου σε 100 g κυκλοεξανίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει σημείο πήξεως 4,16 °C. Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος στους 27 °C. Δίνονται: η κρυοσκοπική σταθερά του κυκλοεξανίου: K_f= 20 °C m^{-1}, το σημείο πήξεως του κυκλοεξανίου: 6,5 °C και η πυκνότητα του διαλύματος στους 27 °C: $\rho = 1{,}03 \cdot 10^3$ g L^{-1}

2,88 atm

****77.** Υδατικό διάλυμα γλυκόζης έχει σημείο βρασμού 101,04 °C.
α. Ποια η τάση των ατμών του διαλύματος στους 27 °C;
β. Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος στους 27 °C;
Δίνονται $K_{b\,H_2O} = 0{,}52$ °C/m, $\rho_{\delta/\mu\alpha\tau o\varsigma} = 1{,}2$ g/mL, $M_{r_{\gamma\lambda\upsilon\kappa.}} = 180$
και η τάση ατμών του νερού στους 27 °C είναι 30 mmHg.

α. 28,96 mmHg
β. 43,4 atm

****78.** Σε 550 g υδατικού διαλύματος γλυκόζης (Α), που έχει πυκνότητα ρ =1,1 g mL^{-1} και ωσμωτική πίεση Π =12,3 atm στους 27 °C, προσθέτουμε 10 g καθαρής γλυκόζης και παίρνουμε διάλυμα Β.
α. Ποιο είναι το σημείο πήξεως του διαλύματος Α;
β. Ποια είναι η τάση των ατμών του διαλύματος Β στους 27 °C;
Δίνονται $K_{f\,H_2O} = 1{,}86\ °C/m$, $M_{r_{\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta\varsigma}} = 180$
και η τάση ατμών νερού στους 27 °C είναι 30 mmHg.

α. -0,92 °C
β. 29,67 mmHg

****79.** Σε κλειστό κενό δοχείο εισάγονται δύο ποτήρια Α και Β όγκου 2 L το καθένα και τα οποία περιέχουν:
Το Α: 600 g H_2O
Το Β: 600 g H_2O + 0,2 mol ζάχαρης
Λόγω της διαφορετικής τάσης των ατμών των δύο διαλυμάτων, τι προβλέπετε ότι θα συμβεί μετά την αποκατάσταση ισορροπίας; (Η ποσότητα των υδρατμών στην αέρια φάση θεωρείται αμελητέα).

α. Το δοχείο Α θα περιέχει 300 g H_2O και το Β 900 g H_2O + 0,2 mol ζάχαρης

β. Το δοχείο Α θα περιέχει 1200 g H_2O και το Β μόνο ζάχαρη.

γ. Το Β θα περιέχει 1200 g H_2O + 0,2 mol ζάχαρης

δ. Θα εξατμιστεί όλο το νερό.

**80. Σε κενό κλειστό δοχείο εισάγονται τρία ποτήρια Α, Β και Γ, όγκου 2 L το καθένα και τα οποία περιέχουν:

Το Α: 600 g H_2O

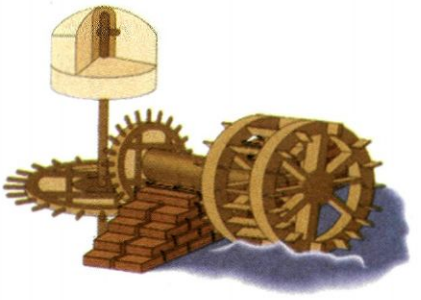
Το Β: 600 g H_2O και 0,2 mol ζάχαρης

Το Γ: 600 g H_2O και 0,1 mol γλυκόζης

Τι θα περιέχει κάθε ποτήρι μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας;

Η ποσότητα των υδρατμών στην αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Α: κενό
Β: 1200 g + 0,2 mol ζαχ
Γ: 600 g H_2O + 0,1 mol ζαχ



Δραστηριότητα 1

Αντίστροφη ώσμωση και πόσιμο νερό

Το 1980, το Αμερικανικό ναυτικό παρουσίασε μια μικρή χειροκίνητη συσκευή για παραγωγή πόσιμου νερού από θαλασσινό νερό. Στη βάση της, η συσκευή είναι μια τρόμπα με δυνατότητα να αναπτύσσει πίεση μέχρι 70 atm και παραγωγή 5 L πόσιμου νερού την ώρα. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην *αντίστροφη ώσμωση*.

Ας θεωρήσουμε, ότι το θαλασσινό νερό περιέχει κατά μέσο όρο NaCl σε περιεκτικότητα 3,48 % w/w, έχει πυκνότητα ρ = 1,024 g mL^{-1} και η θερμοκρασία είναι σταθερή και ίση με 20 °C .

Ζητείται να γίνουν οι εξής υπολογισμοί:

1. Ποια πίεση απαιτείται να ασκηθεί στο θαλασσινό νερό ώστε να αρχίσει η αντίστροφη όσμωση;

2. Ποια θα είναι η συγκέντρωση σε mol L^{-1} του NaCl όταν η ασκούμενη πίεση φτάσει τις 70 atm; Δεχθείτε ότι δεν υπάρχουν απώλειες NaCl στην ημιπερατή μεμβράνη.

3. Πόσα λίτρα θαλασσινού νερού χρειάζονται ώστε να παραχθούν τα 5 L πόσιμου νερού;

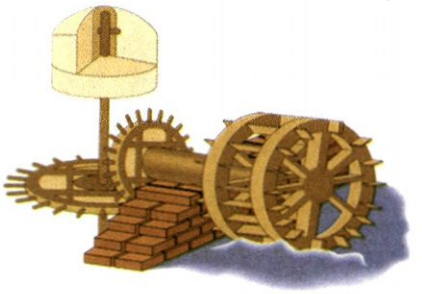
4. Πόση ενέργεια σε kcal απαιτείται για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας αποσταγμένου νερού με *θερμική απόσταξη*; Ποια ποσότητα οινοπνεύματος ή βενζίνης πρέπει να καεί για το σκοπό αυτό;

5. Αν για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας πόσιμου νερού ακολουθηθεί η μέθοδος της «ψύξης» (freezing - drying) πόσα kcal θα έπρεπε να απομακρυνθούν;

Αναζητήστε τις απαιτούμενες σταθερές από τη βιβλιογραφία.

Κάντε μια πρώτη σύγκριση των τριών αυτών μεθόδων αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού.

Βρείτε στοιχεία για την πολύ μεγάλη μονάδα αφαλάτωσης που υπάρχει στην Σαουδική Αραβία (500 000 m^3 ημερησίως).



Δραστηριότητα 2

Κρασί και ταπείνωση του σημείου πήξεως

Το έτος 8 μ.Χ. ο Καίσαρας Αύγουστος εξόρισε τον Λατίνο ποιητή Οβίδιο σε μια πόλη στη Μαύρη Θάλασσα, τη σημερινή Κωνστάντζα της Ρουμανίας. Εκεί ο ποιητής έγραψε ένα ποίημα, όπου σε κάποια περιγραφή αναφέρει : «Το κρασί ήταν σκληρό, σερβιριζόταν χωρίς κανάτες -έχοντας όμως το σχήμα τους- και οι άνθρωποι δεν έπιναν γουλιές αλλά το μάσαγαν....»

Βέβαια την εποχή εκείνη δεν υπήρχαν οι σύγχρονες θερμοκρασιακές κλίμακες. Όμως ένας χημικός εύκολα από την περιγραφή θα αναγνωρίσει το φαινόμενο της *ταπείνωσης του σημείου πήξης*. Εκείνο λοιπόν που έχει ενδιαφέρον είναι να προσδιορίσει κανείς τη θερμοκρασία, σαν όριο τουλάχιστον, της Κωνστάντζας όπως προκύπτει από την περιγραφή του Οβίδιου... Δεχθείτε ότι τα Ρωμαϊκά κρασιά της εποχής δε διαφέρουν σημαντικά από τα σημερινά.

Διαδικασία

Κάντε μια μικρή έρευνα για τα εμφιαλωμένα κρασιά που κυκλοφορούν παρατηρώντας κυρίως αν είναι «ξηρά» (χωρίς σάκχαρο) και «ημίγλυκα» ή «γλυκά». Σημειώστε τους *αλκοολικούς βαθμούς* και την περιεκτικότητα σε σάκχαρο (αν αναφέρεται). Με βάση αυτά τα δεδομένα και την πυκνότητα της αλκοόλης, την πυκνότητα του νερού τη *μοριακή ταπείνωση του νερού*, υπολογίστε την ταπείνωση του σημείου πήξης για κάθε είδος κρασιού που ερευνάτε. (Τα δεδομένα που χρειάζεστε αναζητήστε τα στη βιβλιογραφία ή σε ειδικότερα βιβλία δεδομένων...) Κάντε μετά μια εκτίμηση της θερμοκρασίας για την περίπτωση που αναφέρει το κείμενο

Πείραμα

Μπορείτε αν θέλετε να προσδιορίσετε το σημείο πήξης των κρασιών που μελετάτε. Για το σκοπό αυτό φτάνει μια μικρή λεκάνη με μίγμα πάγου και χοντρού, αλατιού. Ένα ποτήρι του κρασιού με μικρή ποσότητα από αυτό εμβαπτισμένο στο κρύο αυτό λουτρό, σας δίνει την κατάλληλα διάταξη για την πήξη του κρασιού.

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού λάθους

17. γ, α, δ, β

18. α. Λ β. Σ γ. Σ δ. Σ

20. β

22. γ

23. δ

24. γ

25. β

28. β

29. 2γ, 1β, 3δ, 4α

31. γ

32. γ

33. γ

34. γ

35. δ

36. γ

37. δ

38. α

39. αυξάνεται

40. α. Λ β. Λ

45. α. (1) νερό, β. θ_1 (νερό), γ. θ_2-θ_1

46. α. Λ β. Λ γ. Λ δ. Σ

47. β > α > γ

48. γ > α > β

49. β

50. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ

54. γλυκόλη

57. ώσμωση

58. ώσμωση

60. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ

61. β

62. γ

63. γλυκόλη

64. α. θα αυξηθεί

β. θα ελαττωθεί

γ. ισοτονικό

71. 1δ, 2α, 4β, 4γ

73. του νερού

79. γ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ-ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ -ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

1-15. βλέπε θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

α. Διαμοριακές δυνάμεις

16. Βλέπε θεωρία για τη συμπλήρωση των κενών.

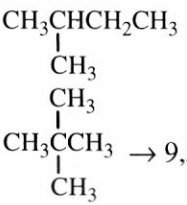
17. Το NaCl έχει μεγαλύτερο σ.β. γιατί ο δεσμός είναι ιοντικός. Το HF έχει υψηλότερο σ.β. από το HCl γιατί το F είναι ηλεκτραρνητικότερο από το Cl και έχουμε μεταξύ των μορίων του HF δεσμό υδρογόνου. Τέλος, το HCl έχει μεγαλύτερο σ.β. από το Cl_2 γιατί το HCl είναι δίπολο ενώ το Cl_2 δεν είναι.

18. (α) Λ, (β) Σ, (γ) Σ, (δ) Σ
Βλέπε θεωρία για την εξήγηση των απαντήσεων.

19. α. Δεσμός υδρογόνου στην CH_3CH_2OH
β. Στο HF λόγω της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου, στο HCl δεν εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου.
γ., δ. Το LiCl είναι ιοντική ένωση.

20. Το β, γιατί στο HF παρουσιάζεται δεσμός υδρογόνου, το HCl παρουσιάζει πολικότητα και το H_2 είναι μη πολικό.

21. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow 36\ °C$



22. (γ) Στην NH_3 έχουμε δεσμό υδρογόνου, η AsH_3 έχει μεγαλύτερο σ.β. από την PH_3 γιατί το As έχει ατομικό αριθμό 33, μεγαλύτερο από το 15 που είναι ο ατομικός αριθμός του P.

23. Η (δ) η οποία είναι αλκοόλη, όπου έχουμε δεσμό υδρογόνου και δεν είναι διακλαδισμένη όπως η (γ).

β. Νόμος μερικών πιέσεων – Τάση ατμών

24. Η ολική πίεση είναι: $p_{ολ} = p_{N_2} + p_{NO} = 5$ atm.

25. $V_\delta = \dfrac{n_A RT}{p_A}$ ή $V_\delta = \dfrac{2 \cdot 0{,}082 \cdot 800}{4{,}1}\,\text{L} = 32\,\text{L}$

26. $p_{H_2} = \dfrac{2 \cdot 0{,}082 \cdot 400}{82}\,\text{atm} = 0{,}8\,\text{atm}$

$p_{CO_2} = \dfrac{3 \cdot 0{,}082 \cdot 400}{82}\,\text{atm} = 1{,}2\,\text{atm}$

$p_{ολ} = p_{H_2} + p_{CO_2} = 2\,\text{atm}$

27. $p_{H_2S} = \dfrac{n_{H_2S}}{n_{ολ}} p_{ολ} = \dfrac{4}{10} \cdot 30\,\text{atm} = 12\,\text{atm}$

$p_{SO_2} = \dfrac{n_{SO_2}}{n_{ολ}} p_{ολ} = 18\,\text{atm}$

28. $p_{ολ} = \dfrac{n_{ολ} RT}{V_\delta}$ ή $p_{ολ} = \dfrac{\left(\dfrac{1}{2} + \dfrac{5}{4}\right) 0{,}082 \cdot 500}{8{,}2}\,\text{atm} = 8{,}75\,\text{atm}$

29. Επειδή οι μερικές πιέσεις είναι ανάλογες με τον αριθμό των moles έχουμε:

CO_2: 12 atm N_2: 15 atm

H_2: 6 atm Ne: 21 atm

30. $$p_{H_2} = \frac{\frac{4}{2} \cdot 0{,}082 \cdot 500}{41} \text{ atm} = 2 \text{ atm}$$

$$n_{SO_2} = \frac{6 \cdot 41}{0{,}082 \cdot 500} \text{ mol} = 6 \text{ mol}$$

Εύκολα συμπληρώνονται τα υπόλοιπα κενά του πίνακα.

31. Θα εξαερωθεί η ίδια ποσότητα υδρατμών, δηλαδή 2,5 σταγόνες νερού γιατί θα πρέπει στον ίδιο όγκο και στην ίδια θερμοκρασία να έχουμε την ίδια πίεση, δηλαδή την ίδια τάση ατμών.

32. Από τη θεωρία προκύπτει εύκολα ότι σωστή απάντηση είναι η (γ).

33. Και στα τρία δοχεία θα έχουμε την ίδια πίεση, δηλαδή $p_A = p_B = p_\Gamma$ = τάση ατμών σε αυτή τη θερμοκρασία.

34. Η τάση ατμών του κοινού αιθέρα εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

γ. Προσθετικές ιδιότητες – Νόμος Raoult

35. Βλέπε θεωρία.

36. Η τάση ατμών του διαλύματος θα ελαττωθεί και θα είναι μικρότερη από 31 mmHg, άρα σωστή απάντηση είναι η (γ).

37. Στο διάλυμα της γλυκόζης και στα 3 διαλύματα (α), (β) και (γ) το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη είναι το ίδιο:

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{ουσ}} = \frac{\frac{1000}{18}}{\frac{1000}{18} + 0{,}6}$$

Άρα παρατηρείται η ίδια ελάττωση τάσης ατμών και προφανώς ορθή απάντηση είναι η (δ).

38. Τη μικρότερη τάση ατμών έχει το διάλυμα της ουσίας Α, γιατί στο διάλυμα αυτό έχει το μικρότερο γραμμομοριακό κλάσμα:

$$\frac{\frac{90}{18}}{\frac{90}{18}+\frac{10}{100}}=\frac{5}{5{,}1}$$

39. Το διάλυμα αραιώνεται, δηλαδή η συγκέντρωσή του ελαττώνεται, οπότε η ελάττωση της τάσης των ατμών μειώνεται και η τάση των ατμών αυξάνεται.

40. Το διάλυμα Γ που προκύπτει έχει συγκέντρωση μικρότερη του Α και μεγαλύτερη του Β. Άρα και η τάση των ατμών του Β θα είναι μικρότερη από 30 mmHg και μεγαλύτερη από 29 mmHg, οπότε και οι δύο απαντήσεις είναι λανθασμένες.

41. $p_x = 57 \text{ mmHg } \frac{18}{18+1} = 54 \text{ mmHg}$

42. $120 = 130 \frac{\frac{100}{78}}{\frac{100}{78}+\frac{10}{M_r}} \Rightarrow M_r = 93{,}6$

43. α. $102 = 105 \frac{\frac{160}{80}}{\frac{160}{80}+\frac{5{,}3}{M_r}} \Rightarrow M_r = 89{,}8$

Η πειραματική M_r είναι 89,8.

β. Από τον εμπειρικό τύπο $(CO_2H)_x$ έχουμε 45 x = 89,8 → x = 1,995 οπότε x = 2 και ο μοριακός τύπος είναι $C_2O_4H_2$.

γ. Η ακριβής M_r είναι 24 + 64 + 2 = 90.

44. Έστω ότι το μίγμα περιέχει:
x mol A και x mol B οπότε:
80 x + 60 x = 70 ή x = 0,5.

$$P_\delta = 120\ \frac{\frac{500}{100}}{\frac{500}{100} + 0{,}5 + 0{,}5}\ \text{mmHg} = 100\ \text{mmHg}.$$

δ. Ζεσεοσκοπία – Κρυοσκοπία

45. Όπως γνωρίζουμε σε ορισμένη θερμοκρασία το νερό έχει μεγαλύτερη τάση ατμών από υδατικό διάλυμα ζάχαρης, οπότε είναι προφανές ότι:
Η καμπύλη 1 αφορά το νερό και το σημείο βρασμού του είναι θ_1.
Η καμπύλη 2 αφορά το διάλυμα ζάχαρης και το σημείο βρασμού του είναι θ_2. Η διαφορά σημείου βρασμού είναι $\theta_2 - \theta_1$.

46. (β) Δεν παραμένει σταθερή γιατί με το βρασμό απομακρύνεται ποσότητα διαλύτη, αυξάνει η molality, αυξάνει η ΔT_b και αυξάνει το σημείο βρασμού. Για τις απαντήσεις (α), (γ), (δ) βλέπε θεωρία.

47. Εύκολα βρίσκουμε ότι το διάλυμα της ουρίας έχει τη μεγαλύτερη molality, άρα τη μεγαλύτερη ΔT_b και το μεγαλύτερο σημείο βρασμού.

48. Όπως εξηγήσαμε στην προηγούμενη άσκηση το διάλυμα της ουρίας έχει τη μεγαλύτερη molality, συνεπώς παρατηρείται σε αυτό η μεγαλύτερη ταπείνωση σημείου πήξης, άρα έχει το μικρότερο σημείο πήξης.

49. $$\left.\begin{aligned}\Delta T_b &= k_b m\\ \Delta T_f &= k_f m\end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{\Delta T_b}{\Delta T_f} = \frac{k_b}{k_f} \Rightarrow \frac{0{,}4°\text{C}}{\Delta\theta_f} = \frac{0{,}52}{1{,}86} \Rightarrow \Delta T_f = 1{,}43°\text{C}$$

Άρα το σημείο πήξης του διαλύματος είναι –1,43 °C.

50. Οι (α), (β), (γ) είναι απλές, βλέπε θεωρία.

(δ): Το διάλυμα που προκύπτει θα έχει molality ενδιάμεση της molality των δύο διαλυμάτων, άρα θα παρατηρείται ΔT_b ενδιάμεση των 1 °C και 2 °C, άρα θα έχει: 101° < σ.β. < 102°. Άρα το 103 °C είναι (Λ).

51. α. $\Delta T_b = k_b \cdot m$

$$0{,}26 = 0{,}52 \frac{3{,}1}{M_r} \frac{1000}{100} \Rightarrow M_r = 62$$

β. Από τον εμπειρικό τύπο έχουμε:
30x = 62 ή x = 2,07
Το x είναι 2 και ο μοριακός τύπος $C_2H_4O_2$.
γ. Η ακριβής M_r είναι 24 + 4 + 32 = 60.

52. α. $\Delta\theta_f = (6{,}5 - 4{,}16) = 20 \frac{3}{M_r} \frac{1000}{100} \Rightarrow M_r = 256{,}4$

β. Υπολογίζουμε την ατομικότητα του θείου:
32x = 256,4 ή x = 8,01
Το x είναι 8.
γ. Η ακριβής M_r είναι 32·8 = 256.

53. Σε 10 L νερού που ζυγίζουν 10 kg προσθέτουμε x g CH_3OH και έχουμε:

$$18{,}6 = 1{,}86 \frac{x}{32} \frac{1000}{10000} \Rightarrow x = 3200$$

Δηλαδή πρέπει να προσθέσουμε 3200 g CH_3OH.

54. Αν το 1 kg στοιχίζει λ €

1 mol γλυκερίνης κοστίζει $\frac{92\lambda}{1000}$ €

και 1 mol γλυκόλης κοστίζει $\frac{62\lambda}{1000}$ €

Προτιμάμε τη γλυκόλη που κοστίζει λιγότερο αφού 1 mol γλυκερίνης και 1 mol γλυκόλης έχουν το ίδιο αποτέλεσμα.

55. α. $\frac{77g}{100g} \overset{\text{διαλύματος}}{=} \frac{7g}{\omega g}$ ζάχαρης $\rightarrow \omega = 9{,}1$ και το διάλυμα είναι 9,1 % w/w.

β. $\Delta T_b = 0{,}52 \frac{7}{342} \frac{1000}{70} \Rightarrow \Delta\theta_b = 0{,}15\ °C$

και το σημείο βρασμού είναι 100,15 °C.

γ. Αν θεωρήσουμε στους 100,7 °C ότι η ποσότητα του νερού είναι x g έχουμε $0{,}7 = 0{,}52\ \frac{7}{342} \frac{1000}{x} \Rightarrow x = 15{,}2\ g$.

Το τελικό διάλυμα ζυγίζει (15,2+7) g = 22,2 g και η κατά βάρος περιεκτικότητά του είναι: $\frac{100 \cdot 7}{22{,}2}\%\ w/w = 31{,}5\%\ w/w$

56. Βρίσκουμε τις molality των 4 διαλυμάτων:

I. $\frac{5}{342} \frac{1000}{20} = \frac{250}{342}$

II. $\frac{40}{342} \frac{1000}{60} = \frac{667}{342}$

III. $\frac{3}{342} \frac{1000}{12} = \frac{250}{342}$

IV. $\frac{20}{342} \frac{1000}{40} = \frac{500}{342}$

α. Το II με τη μεγαλύτερη molality έχει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού.

β, γ. Τα I, III έχουν την ίδια molality άρα θα έχουν το ίδιο σημείο βρασμού και το μεγαλύτερο σημείο πήξης, επειδή έχουν την μικρότερη molality.

δ. Όταν αναμιχθούν τα διαλύματα I και III θα πάρουμε διάλυμα με την ίδια molarity που είναι μικρότερη από τη molality της II. Το διάλυμα που θα προκύψει θα έχει μικρότερο σημείο βρασμού από το σημείο βρασμού που έχει το διάλυμα II.

ε. Ωσμωτική πίεση

57- 59. Βλέπε θεωρία

60. (β) Το τελικό διάλυμα θα έχει συγκέντρωση ίση με το μέσο όρο των συγκεντρώσεων των δύο διαλυμάτων, άρα και ωσμωτική πίεση $\frac{2+4}{2}\,\text{atm} = 3\,\text{atm}$. Οι απαντήσεις στις άλλες εξηγούνται εύκολα (βλέπε θεωρία).

61. Μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση στους 27 °C έχει το διάλυμα που έχει τη μεγαλύτερη "molarity" που εύκολα υπολογίζεται ότι είναι το διάλυμα της ουρίας (β).

62. Ο όγκος του διαλύματος οκταπλασιάζεται. Η συγκέντρωση γίνεται οκτώ φορές μικρότερη άρα και η ωσμωτική πίεση οκτώ φορές μικρότερη, δηλαδή 0,5 atm (γ).

63. Από τη σχέση $\pi = cRT$ φαίνεται ότι η ωσμωτική πίεση είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση και στη συγκεκριμένη άσκηση φαίνεται εύκολα ότι: (1, γ) (2, α) (3, δ) (4, β)

64. α. Θα αυξηθεί.
α΄. Θα ελαττωθεί.
β. Το διάλυμα που θα προκύψει θα είναι 0,2 M άρα ισοτονικό με το διάλυμα A (ii).

65. Ποσότητα νερού θα κινηθεί προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η κινητή μεμβράνη να κινηθεί προς τα αριστερά κατά y cm μέχρι οι συγκεντρώσεις να γίνουν ίσες, για να έχουμε ίσες ωσμωτικές πιέσεις.

$$\frac{0{,}3}{(24-y)s} = \frac{0{,}9}{(24+y)s} \Rightarrow y = 12$$

66. $4{,}92\,V = (0{,}5 + 1{,}5)0{,}082 \cdot 300 \rightarrow V = 10$ L.

67. Διαλύονται στο νερό x mol A και y mol B.
$x \cdot 100 + y \cdot 80 = 34$ (1)
$9{,}84 \cdot 1 = (x+y)0{,}082 \cdot 300$ (2).
Λύνουμε και βρίσκουμε x = 0,1 και y = 0,3, δηλαδή 10 g A και 24 g B.

68. $c_1 = \frac{\pi_1}{RT}$ $c_2 = \frac{\pi_2}{RT}$ $c_3 = \frac{\pi_3}{RT}$

$n_1 + n_2 = n_\tau$

ή $c_1V_1 + c_2V_2 = c_TV_T$

$\frac{\pi_1V_1}{RT} + \frac{\pi_2V_2}{RT} = \frac{\pi_T(V_1 + V_2)}{RT}$

$2\cdot3 + 4\cdot4 = \pi_T\cdot6$

$\pi_T = 22/6$ atm = 11/3 atm.

69. Αντίστοιχα με την 68.

$\pi_1V_1 + \pi_2V_2 = \pi_3V_3$

$2\cdot V_1 + 5\cdot6 = 3(V_1 + 6)$

$V_1 = 12$ L

70. Είναι ισοτονικά, άρα έχουν την ίδια συγκέντρωση στην ίδια θερμοκρασία. Αν x είναι η M_r του B έχουμε:

$$\frac{\frac{4,25}{x}}{0,1} = \frac{\frac{10}{60}}{1} \Rightarrow x = 255$$

Γενικά προβλήματα

71. Όσο μεγαλύτερη είναι η αύξηση του σ.β. τόσο μεγαλύτερη είναι η molality και τόσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση του σ.π. οπότε εύκολα έχουμε:

(1, δ) (2, α) (3, β) (4, γ)

72. α. Στα 20 g της γλυκόζης που περιέχει 10% κ.β. υγρασία έχουμε 18 g καθαρής γλυκόζης και 2 g νερού, οπότε συνολικά έχουμε 100 g νερού.

$\Delta T = 0,50\frac{18}{180}\frac{1000}{100} = 0,52°C$ και το διάλυμα βράζει στους 100,52 °C.

β. Το διάλυμα έχει όγκο $V = \frac{98+20}{1{,}18}\,\text{mL} = 100\ \text{mL}$ και ωσμωτική πίεση: $\pi = \frac{0{,}1}{0{,}1} 0{,}082 \cdot 300\ \text{atm} = 26{,}4\ \text{atm}$

73. Το νερό έχει μεγαλύτερη τάση ατμών από διάλυμα γλυκόζης 1 Μ. Στις συνθήκες του πειράματος θα εξαερωθεί μεγαλύτερη ποσότητα νερού στο δοχείο που περιέχει το νερό.

74. $\Delta T_f = 0{,}2 = k_f \cdot \frac{1}{74}\frac{1000}{250}$

$\Delta T_{f2} = 0{,}9 = k_f \cdot \frac{4{,}46}{M_r}\frac{1000}{200}$

$\Rightarrow \frac{2}{9} = \frac{M_r 200}{74 \cdot 4{,}46 \cdot 250} \Rightarrow M_r = 91{,}67$

75. Υπολογίζουμε τη p του διαλύματος θεωρώντας ότι περιέχει μόνο ουρία.

$$p = 40{,}5 \frac{\frac{72}{18}}{\frac{72}{18} + \frac{3}{60}}\ \text{mmHg} = 40\ \text{mmHg}$$

Άρα δεν υπάρχει άλλη ουσία.

76. $\Delta T_f = (6{,}5 - 4{,}16)\ °\text{C} = 20 \cdot n_s \cdot \frac{1000}{100}\ °\text{C}$

$n_s = \frac{2{,}34}{200}\ \text{mol} = 0{,}0117\ \text{mol}$

$V_{\delta\iota\alpha\lambda} = \frac{100+3}{1{,}03 \cdot 10^3}\ \text{L} = \frac{1}{10}\ \text{L}$

$\pi = \frac{0{,}017}{0{,}1} 0{,}082 \cdot 300\ \text{atm} = 2{,}88\ \text{atm}$

77. Υπολογίζουμε τη molality

$m = \frac{1{,}04}{0{,}52} = 2$ οπότε

α. $p_\delta = 30\dfrac{\dfrac{1000}{18}}{\dfrac{1000}{18}+2}$ mmHg = 28,96 mmHg

β. Η μάζα του διαλύματος είναι (1000 + 2·180) g = 1360 g

Ο όγκος του διαλύματος είναι $\dfrac{1360}{1,2}$ mL = 1133,33 mL και η

$\pi = \dfrac{2}{1,133}\cdot 0,082\cdot 300$ atm = 43,4 atm

78. Υπολογίζουμε τα mol της γλυκόζης στο αρχικό διάλυμα

$12,3\cdot\dfrac{550}{1,1\cdot 1000} = n_{\gamma\lambda\upsilon\kappa}\,0,082\cdot 300 \Leftrightarrow n_{\gamma\lambda\upsilon\kappa} = 0,25$ mol

$m_{H_2O} = (550 - 0,25\cdot 180)$ g = 505 g

α. Στο διάλυμα Α έχουμε:

$\Delta T_f = 1,86\cdot 0,25\cdot\dfrac{1000}{505}$ °C = 0,92 °C δηλαδή πήζει στους –0,92 °C.

β. Στο διάλυμα Β έχουμε:

$p_\delta = 30\dfrac{\dfrac{505}{18}}{\dfrac{505}{18}+\left(0,25+\dfrac{10}{180}\right)}$ mmHg = 29,67 mmHg

79. Τα δύο ποτήρια πρέπει τελικά να περιέχουν δύο διαλύματα με ίσες συγκεντρώσεις. Αυτό δεν μπορεί να συμβεί γιατί το ένα ποτήρι περιέχει μόνο νερό, οπότε όλο το νερό θα μεταφερθεί στο δοχείο Β που θα περιέχει 1200 g H_2O+0,2 mol ζάχαρης (γ).

80. Όλο το νερό θα φύγει από το δοχείο Α και θα μεταφερθεί στα δύο άλλα δοχεία για να αποκτήσουν την ίδια molality. Για να συμβεί αυτό υπολογίζεται ότι όλο το νερό μεταφέρεται στο πυκνότερο διάλυμα (ποτήρι Β) που τελικά θα περιέχει 1200 g H_2O και 0,2 mol ζάχαρης.

2

ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

2.1 Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές αντιδράσεις - Ενδόθερμες, εξώθερμες αντιδράσεις - Θερμότητα αντίδρασης - Ενθαλπία

2.2 Θερμιδομετρία - Νόμοι θερμοχημείας

Ερωτήσεις - προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να αναφέρεις το αντικείμενο μελέτης της θερμοχημείας.
- Να ορίζεις τι είναι ενθαλπία αντίδρασης (ΔH) και να εξηγείς τους παράγοντες που την επηρεάζουν.
- Να ταξινομείς τις αντιδράσεις σε εξώθερμες και ενδόθερμες με κριτήριο την ενθαλπία αντίδρασης.
- Να καθορίζεις ποια είναι η πρότυπη κατάσταση στη θερμοχημεία.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπη ενθαλπία καύσης (ΔH^o_c), σχηματισμού (ΔH^o_f), εξουδετέρωσης (ΔH^o_n), δεσμού (ΔH^o_B) και διάλυσης (ΔH^o_{sol}).
- Να συνδέεις την τιμή της ενθαλπία αντίδρασης με τις τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού των αντιδρώντων και προϊόντων, καθώς και με τις τιμές της ενθαλπίας των δεσμών που σχηματίζονται και διασπώνται κατά την αντίδραση.
- Να περιγράφεις τον τρόπο λειτουργίας του θερμιδόμετρου, επικαλούμενος την εξίσωση της θερμιδομετρίας.
- Να διατυπώνεις τους νόμους της θερμοχημείας (Lavoisier, Hess) και να επιλύεις προβλήματα που στηρίζονται στους νόμους αυτούς.

**Η φωτιά είναι πολύ καλός υπηρέτης,
μα πολύ κακός αφέντης.**

(Κινέζικη παροιμία)

2 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Εισαγωγή

Η ενέργεια είναι ζωή. Η τροφή που καταναλώνουμε μας προμηθεύει την ενέργεια για να διατηρηθούμε στη ζωή και για να πραγματοποιούμε τις δραστηριότητές μας. Η καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου είναι η βάση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς. Η καύση της βενζίνης κινεί τα εκατομμύρια των αυτοκινήτων, ενώ η ηλιακή ενέργεια και οι άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας βρίσκονται στο επίκεντρο της επιστημονικής έρευνας.

Κάθε φαινόμενο σχεδόν, συνοδεύεται από μεταβολή μορφών ενέργειας και από μεταφορά ποσοτήτων ενέργειας από ένα *σύστημα* σε άλλο. Επειδή δε η συνολική ενέργεια ούτε καταστρέφεται, ούτε δημιουργείται, είναι ανάγκη να μάθουμε να «τηρούμε τα λογιστικά» σε τέτοιες ενεργειακές μεταβολές. Είναι δε βασικό να καταλάβουμε ότι τα ποσά ενέργειας αυτά προέρχονται από τις *ενέργειες δεσμών* των ουσιών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Μην ξεχνάμε, ότι στις χημικές μεταβολές (αντιδράσεις) τα άτομα διατηρούνται σταθερά σε ποσότητα, (νόμος Lavoisier), καθώς ανακατανέμονται. Οι αρχικοί δεσμοί, λοιπόν, -των αντιδρώντων- «σπάζουν» και δημιουργούνται νέοι, αυτοί των προϊόντων. Όμως, για να σπάσει ένας δεσμός πρέπει να καταναλωθεί ενέργεια, ενώ όταν δημιουργείται ένας δεσμός αποδίδεται, εκλύεται ενέργεια. Απ' αυτό το «πάρε-δώσε» ενέργειας θα κριθεί τελικά, αν εκλύεται ή απορροφάται ενέργεια ως θερμότητα, κατά την αντίδραση.

Προσέξτε όμως την «πονηριά» του συμβολισμού και πιο συγκεκριμένα του πρόσημου. Αν εκλύεται θερμότητα (προς τα *εμάς)*, έχουμε ***+Q*** και οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ***εξώθερμες***. Αν όμως «εμείς» δίνουμε θερμότητα στο σύστημα, τότε συμβολίζουμε ***-Q*** και οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ***ενδόθερμες***. Με βάση το χημικό σύστημα (και όχι τον εαυτό μας) τα πρόσημα πάνε ανάποδα.

Η ***θερμοχημεία*** μελετά τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση, δηλαδή, τα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται. Μελετά τους παράγοντες που τα επηρεάζουν, καθώς και τους γενικότερους νόμους που διέπουν τις εναλλαγές αυτές. Αποτελεί το προοίμιο της *Θερμοδυναμικής* και «τροφοδοτεί με kcal» τη διαιτητική και τροφολογία.

2.1
Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές μεταβολές
Ενδόθερμες - εξώθερμες αντιδράσεις
Θερμότητα αντίδρασης - ενθαλπία

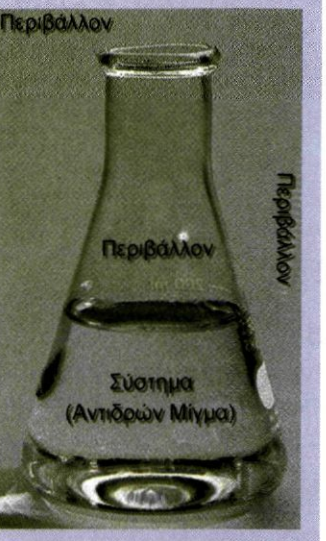
Κάθε ουσία, εκτός από άτομα μόρια ή ιόντα, «κουβαλά» ενέργεια, τη χημική ενέργεια. Η χημική ενέργεια οφείλεται στις δυνάμεις του δεσμού (που συγκρατούν τα άτομα στο μόριο), στις έλξεις των μορίων και των υποατομικών σωματιδίων, στην κίνηση των ατόμων, μορίων και ηλεκτρονίων κλπ. Είναι, δηλαδή, συνδυασμός κινητικής και δυναμικής ενέργειας. Η χημική ενέργεια είναι μια «κρυμμένη» μορφή ενέργειας και μέρος αυτής μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα (π.χ. στη βενζίνη με ένα σπινθήρα) και άλλοτε δύσκολα (π.χ. στα πυρηνικά καύσιμα) στο περιβάλλον.

Κατά τις χημικές αντιδράσεις, κατά τις μετατροπές δηλαδή χημικών ουσιών σε άλλες, μεταβάλλεται η χημική ενέργεια του συστήματος. Αποτέλεσμα είναι να ελευθερώνεται (στο περιβάλλον) ή να απορροφάται (από το περιβάλλον), ενέργεια ίση με τη διαφορά των χημικών ενεργειών των αρχικών και τελικών ουσιών. Αυτό ισχύει, γιατί στις χημικές αντιδράσεις δε διατηρείται μόνο η μάζα (νόμος Lavoisier), αλλά και η ενέργεια (νόμος διατηρήσεως της ενέργειας).

Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση μπορεί να πάρει διάφορες μορφές, όπως π.χ. θερμική ενέργεια (θερμότητα), ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρισμός), φωτεινή ενέργεια (φως). Τις μετατροπές της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (και αντίστροφα) εξετάζει ο κλάδος της χημείας που ονομάζεται ***ηλεκτροχημεία***, ενώ τις μετατροπές της χημικής σε φωτεινή ενέργεια (και αντίστροφα) εξετάζει η ***φωτοχημεία***. Τέλος , η ***θερμοχημεία*** μελετά τις μετατροπές της χημικής σε θερμική ενέργεια (και αντίστροφα), οι οποίες είναι και οι πιο συνηθισμένες.

Η ***χημική θερμοδυναμική*** είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά όλες αυτές τις ενεργειακές μετατροπές που συνοδεύουν μια χημική μεταβολή (αντίδραση). Θίγει, μεταξύ άλλων, τις ενεργειακές προϋποθέσεις που πρέπει να υπάρχουν, ώστε να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μια χημική αντίδραση. Το τελευταίο θα μελετηθεί στην ύλη της Γ΄ Λυκείου. Η Θερμοχημεία, που εξετάζεται στο παρόν κεφάλαιο, αποτελεί κλάδο της θερμοδυναμικής και όπως αναφέραμε επικεντρώνεται στις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις.

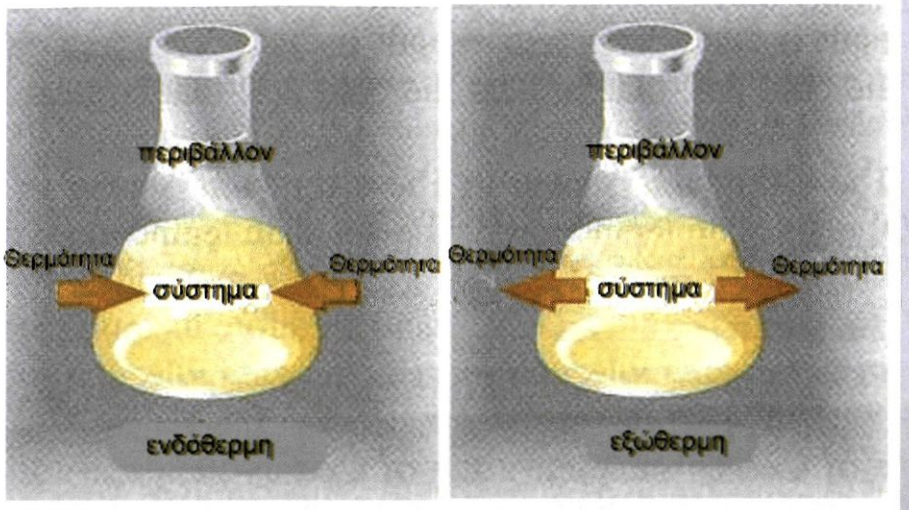
➢ *Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον ονομάζονται εξώθερμες, ενώ οι αντιδράσεις που απορροφούν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον ονομάζονται ενδόθερμες.*



Σύστημα είναι ο χώρος που γίνεται η αντίδραση. Οτιδήποτε άλλο εκτός αυτού ονομάζεται **περιβάλλον**.

• **Θερμότητα** είναι η ενέργεια που μεταφέρεται από ένα σύστημα σ' ένα άλλο λόγω διαφοράς θερμοκρασίας. Η θερμότητα μετριέται σε μονάδες ενέργειας, όπως είναι :
1 kJ = 10^3 J
1 kcal =10^3 cal
1 kcal = 4,184 kJ

• **Θερμοκρασία** είναι το μέτρο κίνησης των δομικών μονάδων της ύλης π.χ. των μορίων.

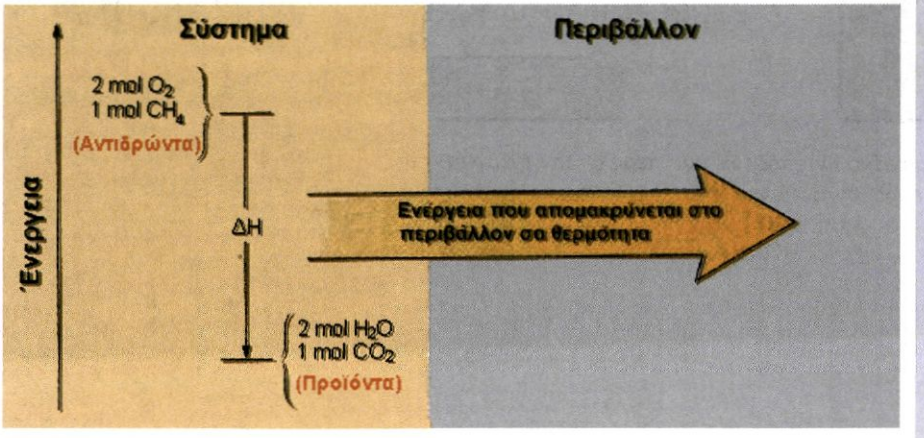


ΣΧΗΜΑ 2.1 Οι εξώθερμες αντιδράσεις ελευθερώνουν θερμότητα, ενώ οι ενδόθερμες απορροφούν.

Η καύση των υδρογονανθράκων αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα εξώθερμης αντίδρασης. Έτσι, κατά την καύση 1 mol μεθανίου (CH_4), ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 890 kJ. Η αντίδραση αυτή μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω ***θερμοχημική εξίσωση*** :

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + 890\ kJ$$

Κατά την καύση του μεθανίου ελευθερώνεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, επειδή τα αντιδρώντα έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα προϊόντα, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 2.2 Η καύση του μεθανίου είναι εξώθερμη αντίδραση.

Το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται είναι η διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ των αντιδρώντων (1 mol $CH_4(g)$ και 2 mol $O_2(g)$) και των προϊόντων (1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(l)$). Για να ξεκινήσει βέβαια η καύση απαιτείται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, για το οποίο όμως θα γίνει λόγος στο επόμενο κεφάλαιο.

Αυτό που μας ενδιαφέρει και μετράμε κατά τις χημικές αντιδράσεις, είναι η μεταβολή της ενέργειας και όχι οι ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων. Αυτή η μεταβολή ενέργειας κατά τη χημική αντίδραση είναι γνωστή ως ***μεταβολή της ενθαλπίας*** και συμβολίζεται με **ΔH.**

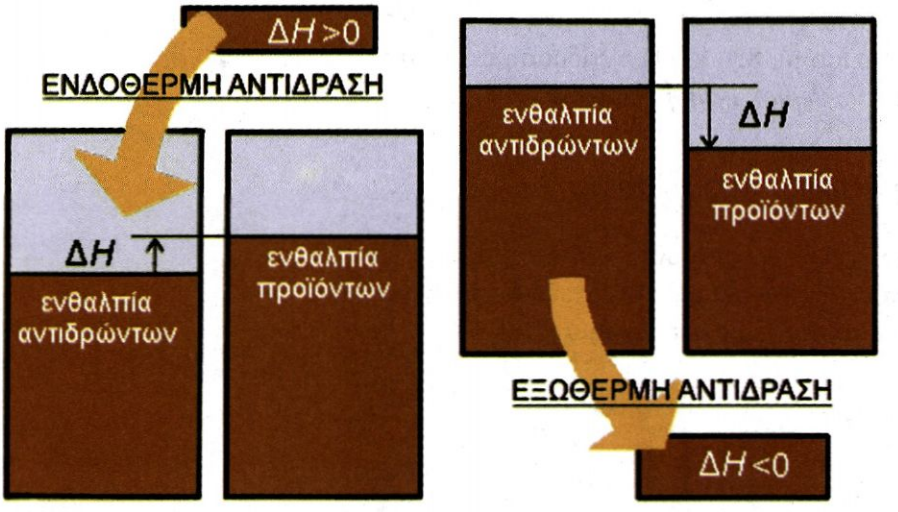
Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας q, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Σε μια ενδόθερμη αντίδραση:

Η μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H = H_{τελ} - H_{αρχ} > 0$ γιατί $H_{τελ} > H_{αρχ}$

Σε μια εξώθερμη αντίδραση:

Η μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H = H_{τελ} - H_{αρχ} < 0$ γιατί $H_{αρχ} > H_{τελ}$



ΣΧΗΜΑ 2.3 Η ενθαλπία είναι σαν ένα «ντεπόζιτο» που περιέχει την ενέργεια του αντιδρώντος συστήματος. Το «ντεπόζιτο» αυτό γεμίζει στις ενδόθερμες αντιδράσεις και αδειάζει στις εξώθερμες.

Ενθαλπία αντίδρασης - ΔH

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$,

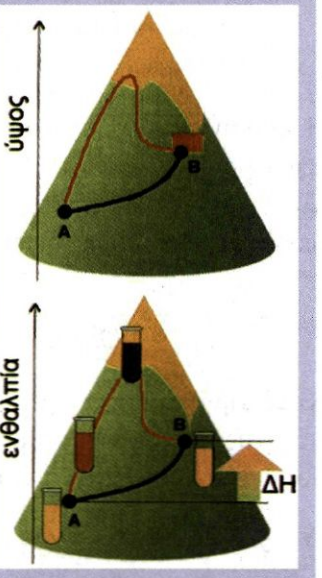
η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH είναι η διαφορά

$H_{προϊόντων} - H_{αντιδρώντων} = \Delta H$

όπου, $H_{προϊόντων}$ είναι η ενθαλπία των γ mol Γ και δ mol Δ και

$H_{αντιδρώντων}$ είναι η ενθαλπία των α mol A και β mol B.

Ενθαλπία - H
Η ενθαλπία είναι μία καταστατική ιδιότητα. Καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος είναι το μέγεθος εκείνο που εξαρτάται από την ποσότητα και τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα και όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή.
π.χ. 2 mol CO_2 σε P = 1atm και θ = 25 °C έχουν την ίδια ενθαλπία είτε η ποσότητα αυτή σχηματίστηκε από την καύση CH_4 είτε από τη διάσπαση $CaCO_3$.



Το γεωγραφικό ύψος, όπως και η ενθαλπία, είναι καταστατικές ιδιότητες. Η τιμή που τελικά παίρνουν σε μια θέση δε «κοιτάζει» τη διαδρομή που ακολουθεί το σύστημα για να φτάσει στη θέση αυτή.

• Να προσέξουμε ότι η ενθαλπία δεν είναι θερμότητα. Ένα σώμα έχει ενθαλπία, αλλά όχι θερμότητα. Θερμότητα δίνει ή παίρνει ένα σώμα με αποτέλεσμα να αλλάζει η ενθαλπία του.

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται:

1. Από τη φύση των αντιδρώντων

Για παράδειγμα η θερμότητα καύσης του γραφίτη είναι διαφορετική απ' αυτή του διαμαντιού,

$C_{(γραφίτης)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H = -393{,}5$ kJ

$C_{(αδάμας)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H = -395{,}4$ kJ

2. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και προϊόντων

Για το λόγο αυτό έχουμε:

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -890$ kJ

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta H = -802$ kJ

3. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Δηλαδή, $\Delta H = H_{προϊόντων} - H_{αντιδρώντων}$

Η ενθαλπία μιας αντίδρασης αναφέρεται στην αντίδραση, όπως αυτή αναγράφεται στη χημική εξίσωση.

π.χ. για την αντίδραση

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -890$ kJ

προκύπτει ότι ποσότητα αντιδρώντων ίση με 1 mol $CH_4(g)$ και 2 mol $O_2(g)$ έχει ενθαλπία κατά 890 kJ μεγαλύτερη από ποσότητα προϊόντων ίση με 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(l)$.

Αντίστοιχα έχουμε:

$2CH_4(g) + 4O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l) \quad \Delta H = -1780$ kJ.

Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης, ΔH^o

Η μεταβολή της ενθαλπίας σε μια χημική αντίδραση, προφανώς εξαρτάται από τις συνθήκες που βρίσκονται τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα. Για συγκριτικούς λοιπόν λόγους θα πρέπει οι μεταβολές ενθαλπίας να ανάγονται στις ίδιες συνθήκες. Με διεθνή σύμβαση έχει καθοριστεί οι μεταβολές αυτές να αναφέρονται σε αντιδρώντα και σε προϊόντα που βρίσκονται στην πρότυπη τους κατάσταση.

• Γενικά μεταβολή μεγέθους ΔΧ ορίζεται:
$\Delta X = X_{τελ} - X_{αρχ}$

Η πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε
- θερμοκρασία 25 °C και
- πίεση 1 atm

και για διαλύματα η
- συγκέντρωση $c = 1$ M

➢ *Σε πρότυπη κατάσταση, η αντίστοιχη μεταβολή της ενθαλπίας λέγεται πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας ή πρότυπη ενθαλπία και συμβολίζεται με ΔH^o.*

Παρακάτω ορίζονται οι μεταβολές της ενθαλπίας για ορισμένες χαρακτηριστικές περιπτώσεις.

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, ΔH^o_f

➢ *Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης, ΔH^o_f, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία της, σε πρότυπη κατάσταση.*

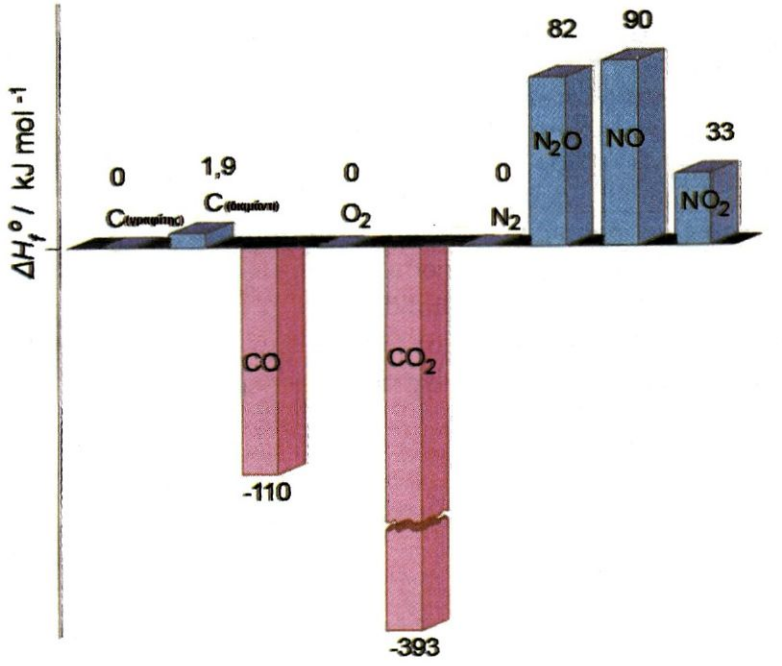
Π.χ. $C_{(γραφίτης)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^o_f = -393{,}5$ kJ

Η ΔH^o_f των στοιχείων στην πιο σταθερή μορφή τους θεωρείται μηδέν π.χ. $\Delta H^o_{f\,(γραφίτης)} = 0$, ενώ $\Delta H^o_{f\,(διαμαντιού)} \neq 0$. Επίσης η τιμή της ΔH^o μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που μετέχουν στην αντίδραση:

$$\Delta H^o = \Sigma\Delta H^o_{f\,(προϊόντων)} - \Sigma\Delta H^o_{f\,(αντιδρώντων)}$$

Π.χ. για την αντίδραση $2NH_3(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow N_2(g) + 6HCl(g)$ ισχύει

$\Delta H^o = 6\Delta H^o_{f\,HCl} - 2\Delta H^o_{f\,NH3}$



ΣΧΗΜΑ 2.4
Πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού οξειδίων του άνθρακα και αζώτου. Οι τιμές ΔH^o_f των οξειδίων του αζώτου είναι θετικές, πράγμα που σημαίνει ότι η αντίδραση σχηματισμού τους από τα συστατικά τους στοιχεία είναι ενδόθερμη αντίδραση. Αντίθετα, οι τιμές ΔH^o_f των οξειδίων του άνθρακα είναι αρνητικές, που σημαίνει ότι η αντίδραση σχηματισμού τους από τα συστατικά τους στοιχεία είναι εξώθερμη αντίδραση. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή ΔH^o_f, τόσο πιο σταθερή θεωρείται η ένωση (σε σχέση με τα στοιχεία της).

Πρότυπη ενθαλπία καύσης, ΔH^{o}_{c}

➢ *Πρότυπη ενθαλπία καύσης μιας ουσίας, ΔH^{o}_{c}, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.*

Π.χ. όταν λέμε ότι η ενθαλπία καύσης του C_3H_8 είναι -2220 kJ mol^{-1}, εννοούμε ότι:

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ $\Delta H^{o}c = -2220$ kJ

Να σημειωθεί ότι κατά την καύση έχουμε πάντα έκλυση θερμότητα θερμότητας, δηλαδή $\Delta H^{o}_{c} < 0$.

Παράδειγμα 2.1

Κατά την πλήρη καύση 4 g CH_4 ελευθερώνεται θερμότητα 222,5 kJ. Ποια είναι η τιμή της ΔH^{o}_{c} της αντίδρασης;

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$.

ΛΥΣΗ

1mol CH_4 ζυγίζει 16 g όποτε έχουμε:

$$\frac{4g\ CH_4}{16g\ CH_4} = \frac{\text{ελευθερώνουν } 222{,}5\ kJ}{\chi} \quad \text{ή} \quad \chi = 890\ kJ$$

Επομένως η ΔH^{o}_{c} της αντίδρασης είναι -890 kJ.

Εφαρμογή

Καίγονται 22g προπανίου οπότε ελευθερώνονται 110 kcal. Ποια είναι η τιμή της $\Delta H^{o}c$ της καύσης του προπανίου;

(-220 kcal mol^{-1})

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH^{o}_{n}

➢ *Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH^{o}_{n}, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) 1 mol H^+ ενός οξέος με μια βάση ή 1 mol OH^- μιας βάσης με ένα οξύ, σε πρότυπη κατάσταση.*

Να σημειωθεί ότι η ΔH^{o}_{n} παίρνει πάντα αρνητική τιμές. Άρα, η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι εξώθερμη αντίδραση.

Επίσης κατά την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση η τιμή της ΔH_{n}^{o} είναι περίπου σταθερή, ανεξάρτητα από το είδος του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιούμε. Δηλαδή,

$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$ $\Delta H^{o}_{n} = -57{,}1$ kJ

$HNO_3\ (aq) + KOH(aq) \rightarrow KNO_3\ (aq) + H_2O(l)$ $\Delta H^{o}_{n} = -57{,}1$ kJ

Αυτό συμβαίνει γιατί τα ισχυρά οξέα και οι ισχυρές βάσεις διίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως σε ιόντα και η μόνη αντίδραση που γίνεται κατά την εξουδετέρωση είναι:

$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H^o_n = -57,1$ kJ

Κατά την εξουδετέρωση όμως ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση ή αντίστροφα μέρος της εκλυόμενης ενέργειας δαπανάται για τη διάσταση (ή ιοντισμό) του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Π.χ. $HCN(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCN(aq) + H_2O(l)$ $\Delta H^o_n = -10,6$ kJ

• Θυμηθείτε από την ύλη της Α΄ λυκείου τη θεωρία ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius

Παράδειγμα 2.2

Πόση θερμότητα ελευθερώνεται αν εξουδετερωθούν 10 L διαλύματος HCl 0,01 M από διάλυμα NaOH 0,02 M και ποιος ο τελικός όγκος του διαλύματος; Δίνεται ότι η θερμότητα εξουδετέρωσης του HCl με NaOH είναι ίση με: $\Delta H^o_n = -57,1$ KJ mol^{-1}

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε κατ' αρχάς την ποσότητα του HCl που εξουδετερώνεται:

$$\frac{1 \text{ L διαλύματος HCl περιέχει}}{10 \text{ L}} - \frac{0,01 \text{ mol HCl}}{y} \quad \text{ή} \quad y = 0,1 \text{ mol}$$

Δίνεται η θερμότητα εξουδετέρωσης οπότε μπορούμε να γράψουμε:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad \Delta H = -57,1 \text{ kJ}$$

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:

1 mol HCl αντιδρά με 1 mol NaOH και ελευθερώνονται 57,1 kJ

0,1 mol $y = 0,1$ mol και ελευθερώνονται $\omega = 5,71$ kJ

Δηλαδή, ελευθερώνονται 5,71 kJ και αντιδρούν 0,1mol NaOH.

Το διάλυμα NaOH είναι 0,02 M οπότε έχουμε:

1 L διαλύματος περιέχει 0,02 mol

$z = 5$ L 0,1 mol

Το τελικό δηλαδή διάλυμα θα έχει όγκο (10 + 5) L = 15 L, θεωρώντας ότι κατά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων δεν έχουμε μεταβολή του συνολικού όγκου.

Εφαρμογή

Πόσα λίτρα διαλύματος HNO_3 0,04 M χρειάζονται για να εξουδετερώσουν πλήρως 5 L διαλύματος NaOH 0,01 M και πόση θερμότητα θα ελευθερωθεί; Δίνεται ότι η θερμότητα εξουδετέρωσης του HNO_3 με NaOH είναι ίση με $\Delta H^o_n = -57,1$ KJ mol^{-1}

(1,25 L, 2,855 kJ)

Πρότυπη ενθαλπία διάλυσης, ΔH^{o}_{sol}

➢ *Πρότυπη ενθαλπία διάλυσης μιας ουσίας σε διαλύτη Χ είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔΗ, κατά την διάλυση 1mol ουσίας σε πολύ μεγάλο όγκο του διαλύτη Χ.*

π.χ. $NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$ $\Delta H^{o}_{sol} = +4$ kJ

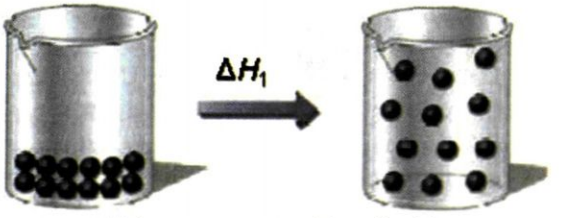
Γενικότερα, η διάλυση μιας ουσίας σε ένα διαλύτη περιλαμβάνει τα εξής βήματα, όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στην περίπτωση μιας ετεροπολικής (ιοντικής) ένωσης:

α. Τη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων της ύλης της διαλυμένης ουσίας, π.χ. διάσταση του κρυσταλλικού πλέγματος NaCl. Το στάδιο αυτό από ενεργειακής άποψης είναι ενδόθερμο.

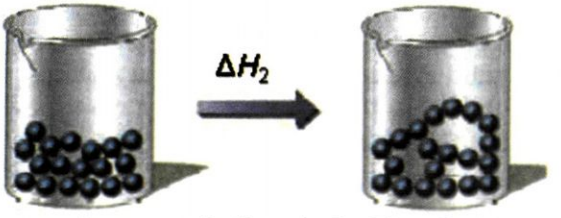
β. Τη διάσπαση των διαμοριακών δεσμών διαλύτη - διαλύτη π.χ. διάσπαση των δεσμών υδρογόνου στο νερό. Το στάδιο αυτό είναι ενδόθερμο.

γ. Το σχηματισμό δεσμών μεταξύ διαλυμένης ουσίας και διαλύτη π.χ. δεσμός ιόντων - μορίων νερού (εφυδάτωση ιόντων). Το στάδιο αυτό είναι εξώθερμο.

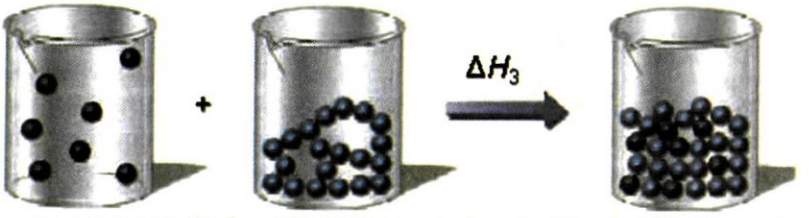
Αν η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το τελευταίο στάδιο έχει μεγαλύτερη τιμή από το άθροισμα των δύο προηγουμένων, τότε η διάλυση της ουσίας είναι εξώθερμη, δηλαδή $\Delta H^{o}_{sol} < 0$. Σε αντίθετη περίπτωση η διάλυση είναι ενδόθερμη, δηλαδή $\Delta H^{o}_{sol} > 0$.



α. διάσταση κρυσταλλικού πλέγματος

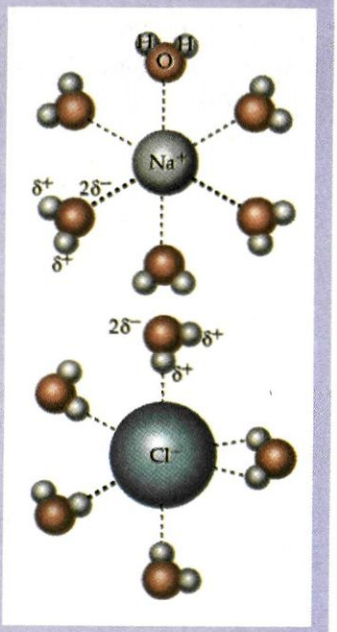


β. διάσπαση διαμοριακών δεσμών διαλύτη- διαλύτη



γ. σχηματισμός δεσμών ιόντων - μορίων διαλύτη (επιδιαλύτωση)

• Αν διαλύσουμε 1 mol ουσίας σε 1 L διαλύτη θα παρατηρηθεί διαφορετική τιμή ΔH από αυτή που προκύπτει κατά τη διάλυση 1 mol ουσίας σε 2 L διαλύτη. Γι' αυτό και ο ορισμός της ΔH^{o}_{sol} βασίζεται στη διάλυση της ουσίας σε μεγάλη περίσσεια διαλύτη, ώστε η παραπέρα προσθήκη διαλυτικού μέσου να μην προκαλεί καμιά θερμική μεταβολή στο σύστημα.



Εφυδάτωση ιόντων Na^{+} και Cl^{-}.

ΣΧΗΜΑ 2.5
Η διάλυση μια ουσίας σ' ένα διαλύτη περιλαμβάνει τρία στάδια. Τα δύο πρώτα απαιτούν ενέργεια, ενώ το τρίτο ελευθερώνει ενέργεια. Η θερμότητα διάλυσης δίνεται από τη σχέση:
$\Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$.

Ενθαλπία δεσμού, ΔH_B

Η ενθαλπία δεσμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος ενός χημικού δεσμού.

➢ *Ενθαλπία δεσμού στα διατομικά μόρια είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔΗ, κατά τη διάσπαση 1 mol αέριας ουσίας.*

π.χ. $Cl - Cl\,(g) \rightarrow 2Cl\,(g)$ $\Delta H^o_B = +242$ kJ

Στα πολυατομικά μόρια ορίζεται η ***μέση ενθαλπία δεσμού***, που αποτελεί το μέσο όρο των τιμών ενθαλπίας δεσμού στο μόριο.

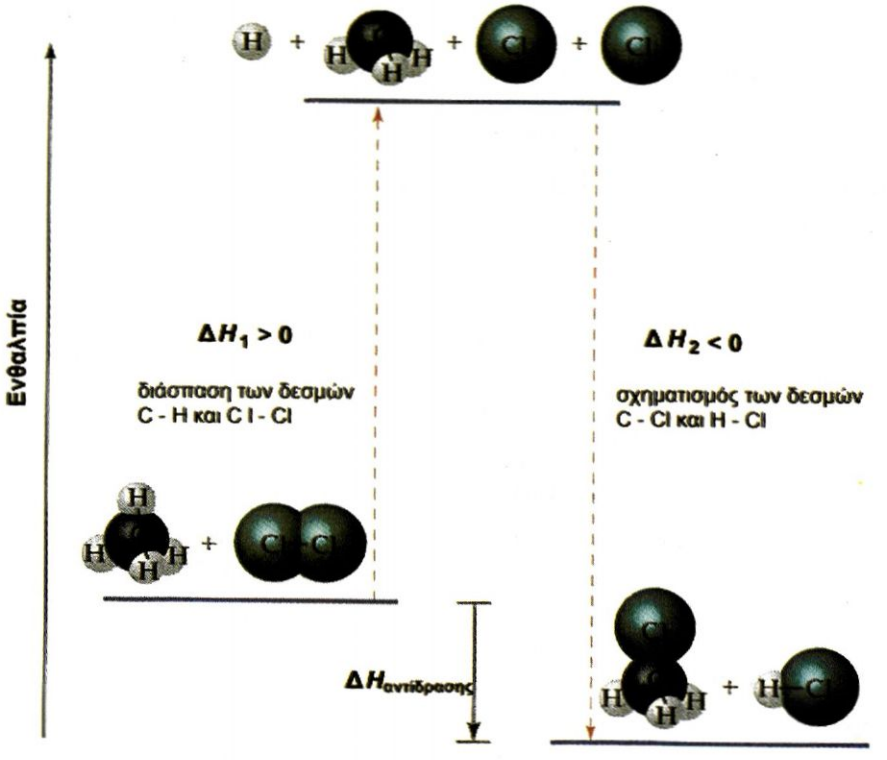
π.χ. $CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$ $\Delta H^o = +1660$ kJ

Ο κάθε δεσμός C-H έχει τη δική του τιμή ΔH_B, που εξαρτάται από ποιο μέρος του μορίου αποσπάται το άτομο του Η. Η μέση όμως ενθαλπία δεσμού C-H είναι 1660/4 kJ = 415 kJ.

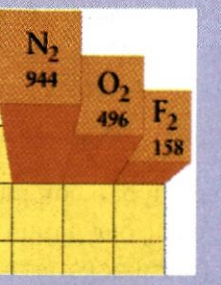
Γενικά κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης παρατηρείται σπάσιμο και δημιουργία νέων δεσμών. Η δημιουργία δεσμών αποτελεί πάντα εξώθερμο φαινόμενο (εκλύεται θερμότητα, ΔΗ<0) ενώ η διάσπαση των δεσμών ενδόθερμο (απορροφάται ενέργεια, ΔΗ>0).

Οπότε, ισχύει:

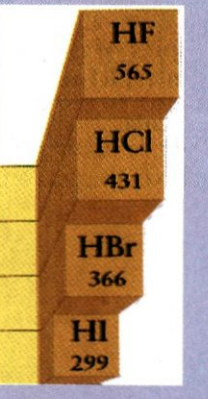
$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma\Delta H_{\text{δεσμών που διασπώνται}} - \Sigma\Delta H_{\text{δεσμών που σχηματίζονται}}$$



ΣΧΗΜΑ 2.6 Η ενθαλπία αντίδρασης $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ ισούται με $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, όπου ΔH_1 η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των δεσμών C-H, Cl-Cl και ΔH_2 η ενέργεια που ελευθερώνεται για το σχηματισμό των δεσμών C-Cl και H-Cl.



Ενθαλπία δεσμών (ΔH_B σε kJ mol^{-1}) στα μόρια των στοιχείων αζώτου, οξυγόνου και φθορίου. Παρατηρούμε ότι η ενθαλπία των δεσμών εξασθενίζει από τον τριπλό στον απλό δεσμό.



Ενθαλπία δεσμών (ΔH_B σε kJ mol^{-1}) στα μόρια των υδραλογόνων υδροφθορίου, υδροχλωρίου, υδροβρωμίου και υδροϊωδίου. Παρατηρούμε ότι η ενθαλπία δεσμού ελαττώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος του ατόμου του αλογόνου (ατομική ακτίνα)

2.2 Θερμιδομετρία- Νόμοι Θερμοχημείας

Θερμιδομετρία

Η μέτρηση της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση, πραγματοποιείται σε ειδικές συσκευές που ονομάζονται ***θερμιδόμετρα***. Να θυμίσουμε ότι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH, ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας q, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Το θερμιδόμετρο το σχήμα 2.7, ονομάζεται θερμιδόμετρο βόμβας και χαρακτηρίζεται για την ακρίβεια των μετρήσεων του.

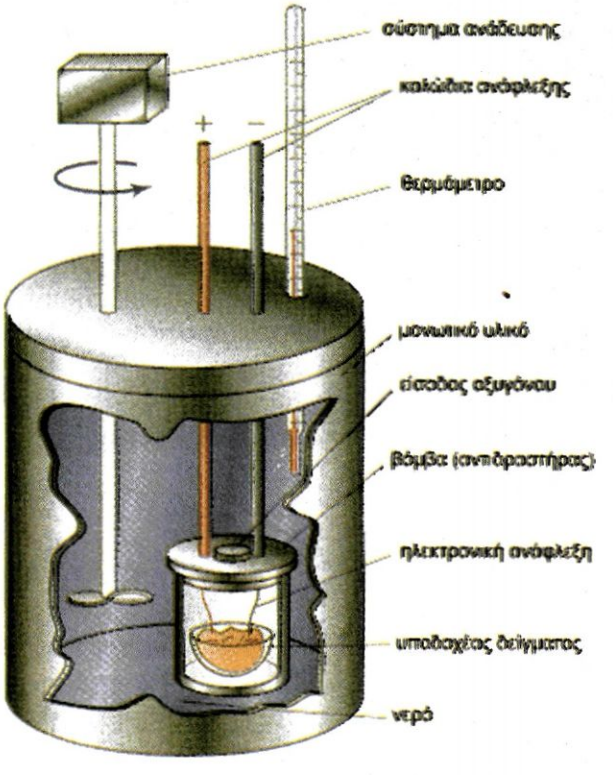
Αν στο θερμιδόμετρο πραγματοποιηθεί μία αντίδραση (ή γενικότερα μια φυσικοχημική μεταβολή π.χ. διάλυση), τότε η θερμότητα της αντίδρασης, q, που ελευθερώνεται ή απορροφάται προκαλεί αύξηση ή μείωση, αντίστοιχα, της θερμοκρασίας της ουσίας που περιέχεται στο θερμιδόμετρο (συνήθως νερό). Οπότε έχουμε,

Εξίσωση θερμιδομετρίας	$q = m\,c\,\Delta T$

$m\,c$: η θερμοχωρητικότητα της ουσίας (π.χ. νερό), εκφρασμένη συνήθως σε J $grad^{-1}$ ή cal $grad^{-1}$

c : η ειδική θερμοχωρητικότητα της ουσίας (π.χ. νερό) εκφρασμένη συνήθως σε J g^{-1} $grad^{-1}$ ή cal $g^{-1}grad^{-1}$.

ΔT : η μεταβολή της θερμοκρασίας σε °C ή K.



ΣΧΗΜΑ 2.7 Θερμιδόμετρο βόμβας.

• **Ειδική θερμοχωρητικότητα** μιας ουσίας είναι η θερμότητα που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία 1 g της ουσίας κατά 1 °C.

Ειδικές θερμοχωρητικότητες ορισμένων ουσιών

	J $g^{-1}grad^{-1}$
αέρας	1,01
βενζόλιο	1,05
χαλκός	0,38
αιθανόλη	2,24
γυαλί (Pyrex)	0,78
Ανοξ..χάλυβας	0,51
$H_2O(g)$	2,01
$H_2O(s)$	2,03
$H_2O(l)$	4,18

• Αν το θερμιδόμετρο έχει θερμοχωρητικότητα, τότε η εξίσωση της θερμιδομετρίας γίνεται
$q = (m\,c + C)\,\Delta T$
όπου,
C : η θερμοχωρητικότητα του οργάνου

Παράδειγμα 2.3

1,28 g ναφθαλινίου ($C_{10}H_8$) καίγονται σε θερμιδόμετρο βόμβας, οπότε η θερμοκρασία του νερού αυξάνει από 20 °C σε 25 °C. Η μάζα του νερού στο θερμιδόμετρο είναι 2000 g και η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου 1,8 kJ/ °C. Να υπολογιστεί η ενθαλπία καύσης του ναφθαλινίου. Δίνεται ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού είναι ίση με 4,18 J/ g °C.

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε αρχικά τη θερμότητα που απορρόφησε η ποσότητα του νερού και το θερμιδόμετρο βόμβας:

$$q_{H_2O} = m\, c_{H_2O} \Delta T = 2000\,\text{g}\; 4{,}18 \frac{\text{J}}{\text{g}\;^\circ\text{C}} 5^\circ\text{C} = 41800\ \text{J}$$

$$q_{\text{βόμβας}} = 1800 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} 5^\circ\text{C} = 9000\,\text{J}$$

Η θερμότητα αυτή (41.800+9.000) J = 50 800 J = 50,8 kJ ελευθερώθηκε από την καύση 1,28 g ναφθαλινίου. Επομένως 1,28g ναφθαλινίου ελευθερώνουν 50,8 kJ. Το 1 mol ναφθαλινίου που είναι 128 g ($M_{r\ \text{ναφθαλίνης}}$ = 128) θα ελευθερώσει 5080 kJ. Δηλαδή η θερμότητα καύσης του ναφθαλινίου είναι 5080 kJ mol^{-1}. Οπότε,

$C_{10}H_8 + 12\ O_2 \rightarrow 10\ CO_2 + 4\ H_2O$, $\Delta H = -5080$ kJ.

Εφαρμογή

1,6g CH_3OH καίγονται σε θερμιδόμετρο βόμβας. Η θερμοκρασία του νερού στο θερμιδόμετρο που είναι 2000 g αυξάνει κατά 3,5°C. Η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου είναι 2 kJ/°C. Ποια είναι η ενθαλπία καύσης της CH_3OH σε kJ/mol. Δίνεται για το νερό c = 4,18 J/ g °C

(- 725,2 kJ mol^{-1})

Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος (ή αρχή) Lavoisier-Laplace

Ο νόμος αυτός είναι συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας, σύμφωνα με τον οποίο

- *Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.*

Με άλλα λόγια,

- *Αν κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας ΔH_1, κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.*

Δηλαδή αν: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^o_1 = -393,5$ kJ

τότε $CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g)$ $\Delta H^o_2 = +393,5$ kJ.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι αν μας είναι γνωστή η τιμή ΔH_1 μιας αντίδρασης, τότε μπορούμε να προβλέψουμε την τιμή ΔH_2 και της αντίστροφης αντίδρασης ($\Delta H_2 = -\Delta H_1$).

Νόμος του Hess

Ο Hess, προσδιορίζοντας πειραματικά τις θερμότητες διαφόρων αντιδράσεων, διατύπωσε το 1840 τον ομώνυμο νόμο, σύμφωνα με τον οποίο

➢ *Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια.*

Για παράδειγμα η αντίδραση:

C(γραφίτης) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -393,5$ kJ

Μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε δύο στάδια:

C(γραφίτης) +1/2 $O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta H_1 = -110,5$ kJ

$CO(g)$ + $1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -283,0$ kJ

Με την πρόσθεση των ενδιάμεσων αυτών αντιδράσεων προκύπτει η συνολική αντίδραση και το άθροισμα των ποσών θερμότητας των αντιδράσεων αυτών ισούται με το ποσό της θερμότητας που εκλύεται συνολικά.

Δηλαδή ισχύει, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

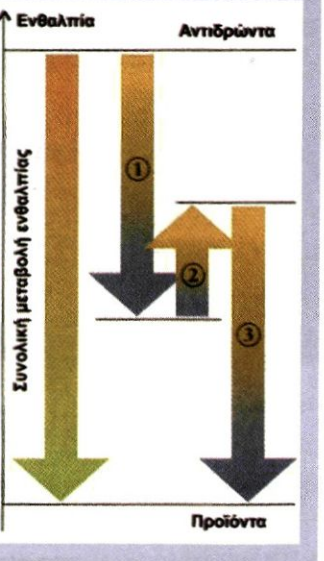
Ο νόμος του Hess, είναι άμεση συνέπεια του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου και αποτελεί τη βάση πολλών θερμοχημικών υπολογισμών. Η μεγάλη του πρακτική σημασία έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπει την αλγεβρική πρόσθεση και αφαίρεση των θερμοχημικών εξισώσεων. Έτσι, μπορούν να υπολογιστούν έμμεσα, μέσω ***θερμοχημικών κύκλων***, οι θερμότητες πολλών αντιδράσεων, των οποίων ο άμεσος προσδιορισμός είναι δύσκολος (π.χ. αργές, με μικρή απόδοση ή θερμοδυναμικά αδύνατες αντιδράσεις). Για παράδειγμα οι τιμές ενθαλπίας σχηματισμού πολλών ενώσεων μπορούν να υπολογιστούν έμμεσα, μέσω του νόμου του Hess και των αντίστοιχων τιμών ενθαλπίας καύσης (στοιχείων και ενώσεων), που προσδιορίζονται πειραματικά με θερμιδόμετρο.

Η ***γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης*** σύμφωνα με το οποίο,

➢ *Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή.*

Με τη γενίκευση αυτή είναι δυνατό να διευρύνουμε τους θερμοχημικούς υπολογισμούς, ώστε στις μεταβολές να μπορούν να συμπεριληφθούν πλην των χημικών αντιδράσεων και φυσικές μεταβολές π.χ. μεταβολές φυσικών καταστάσεων.

Germain Henri Hess (1802-1850) Ρώσος χημικός ελβετικής καταγωγής, οι μελέτες του έθεσαν τα θεμέλια της θερμοχημείας. Ο ομώνυμος νόμος που διατύπωσε το 1840 αποτελεί στην ουσία εφαρμογή του νόμου διατηρήσεως της ενέργειας (α΄ θερμοδυναμικού νόμου), παρόλο που ο ίδιος δεν φαίνεται να το είχε αντιληφθεί.



Διαγραμματική απεικόνιση του νόμου του Hess
$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

Π.χ.

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H = -241,8$ kJ

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H_1 = -285,8$ kJ

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H_2 = +44,0$ kJ

και $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Παράδειγμα 2.4

Να βρεθεί η ενθαλπία σχηματισμού του $CO(g)$ αν δίνονται:

$C_{(γραφίτης)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_1 = -393,5$ kJ

$CO(g) + ½O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -283$ kJ

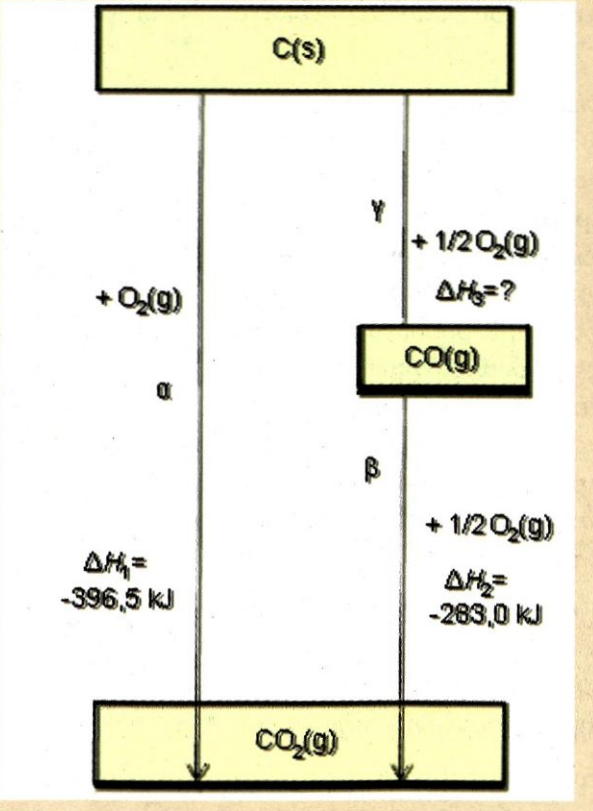
ΛΥΣΗ

1ος τρόπος (με θερμοχημικό κύκλο)

Όπως φαίνεται στο σχήμα δίνεται η ΔH_1 της (α) μεταβολής, η ΔH_2 της (β) μεταβολής και ζητείται η $\Delta H_3 = x$ kJ της (γ) μεταβολής.

Σύμφωνα με το νόμο του Hess έχουμε:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ}.$$



2ος τρόπος

Ακολουθούμε την εξής πορεία:

α) Γράφουμε τις θερμοχημικές εξισώσεις των οποίων δίνεται ή ζητείται η μεταβολή ενθαλπίας.

β) Διαλέγουμε μια οποιαδήποτε από τις παραπάνω θερμοχημικές εξισώσεις και φροντίζουμε να τη «βγάλουμε» ως άθροισμα των υπολοίπων.

γ) Εφαρμόζουμε το νόμο του Hess, οπότε υπολογίζουμε τη ζητούμενη ΔH.

Στη συγκεκριμένη άσκηση έχουμε

α. $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_1 = -393{,}5$ kJ

β. $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -283$ kJ

γ. $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta H_3 = x$ kJ.

Παρατηρούμε ότι η (α) μπορεί να προκύψει ως άθροισμα των (γ) και (β), οπότε από το νόμο του Hess έχουμε:

$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2$

ή $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -110{,}5$ kJ.

Εφαρμογή

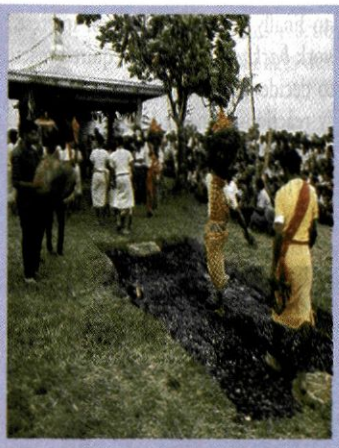
Να βρεθεί η ενθαλπία σχηματισμού του CH_4. Δίνονται:

α. η θερμότητα σχηματισμού του $CO_2(g)$ $\Delta H_f = -394$ kJ/mol

β. η θερμότητα σχηματισμού του $H_2O(g)$ $\Delta H_f = -236$ kJ/mol

γ. η θερμότητα καύσης του $CH_4(g)$ $\Delta H_c = -880$ kJ/mol

(14 kJ/mol)



Γνωρίζεις ότι...

Αναστενάρια: ένα θαύμα που ερμηνεύει η χημεία

Τα αναστενάρια είναι ένα έθιμο λατρείας που γίνεται στο Λαγκαδά Θεσσαλονίκης και στην Αγία Ελένη Σερρών, από τις 20 έως τις 23 Μαΐου και συνδέεται με τη γιορτή του Άγιου Κωνσταντίνου και Ελένης. Κάθε χρόνο τα μέσα μαζικής επικοινωνίας στρέφουν την προσοχή τους στο πρωτόγνωρο αυτό τελετουργικό έθιμο, που το αποκορύφωμα του είναι ο εκστατικός χορός των αναστενάρηδων στα αναμμένα κάρβουνα. Πώς όμως μπορεί να εξηγηθεί αυτό;

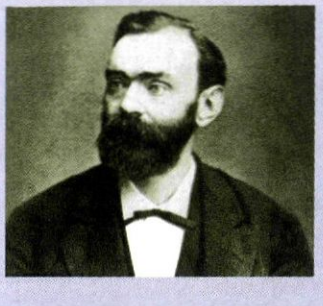
Είναι κοινή διαπίστωση ότι δεν πρόκειται για τέχνασμα ή απάτη. Οι αναστενάρηδες πραγματικά ποδοπατούν για ώρα τα αναμμένα κάρβουνα, χωρίς τα πέλματα τους να παρουσιάζουν το παραμικρό έγκαυμα. Ούτε υπάρχει η εκδοχή της ομαδικής υποβολής των θεατών, αφού η τελετουργία έχει πολλές φορές κινηματογραφηθεί και φωτογραφηθεί. Πρόκειται λοιπόν για θαύμα; Η θερμοχημεία μπορεί να δώσει ορισμένες εξηγήσεις στο θέμα:

1. Τα ανθρώπινα κύτταρα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό και επειδή το νερό έχει μεγάλη ειδική θερμοχωρητικότητα (c) η θερμοχωρητικότητα των κυττάρων ($C = mc$) έχει μεγάλη τιμή. Αυτό με άλλα λόγια σημαίνει, ότι μεγάλο ποσό θερμότητας πρέπει να μεταφερθεί στο πέλμα του ποδιού για να αυξηθεί η θερμοκρασία τόσο, ώστε να προκαλέσει καταστροφή στα κύτταρα. Όμως, λόγω των χορευτικών κινήσεων δεν έχουμε μεγάλο χρόνο επαφής μεταξύ του κάρβουνου και του ποδιού, ώστε να μεταφερθεί μεγάλο ποσό ενέργειας.

2. Η επιφάνεια των πυρακτωμένων κάρβουνων είναι σχετική μικρή και έτσι παρόλο που η θερμοκρασία είναι πολύ μεγάλη το θερμικό περιεχόμενό τους είναι σχετικά μικρό. Είναι όπως μια σπίθα, που αν πέσει πάνω μας δεν προκαλεί έγκαυμα, λόγω της μικρής της μάζας, άσχετα αν έχει μεγάλη θερμοκρασία.

3. Ο ιδρώτας (λόγω του χορού) και γενικώς η υγρασία που υπάρχει στο πέλμα του ποδιού (η υγρασία είναι μεγάλη στο περιβάλλοντα χώρο - γι' αυτό πιθανόν η πυροβασία γίνεται βράδυ) απορροφά μέρος της θερμικής ενέργειας για την εξάτμιση τους. Να σημειωθεί, ότι η θερμότητα εξάτμισης του νερού είναι μεγάλη.

Το φαινόμενο λοιπόν της πυροβασίας, που να σημειωθεί ότι δεν γίνεται κατ'αποκλειστικότητα στα αναστενάρια, αλλά και στην Ινδία, Κεϋλάνη Β. Αυστραλία κλπ, μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη θερμοχημεία. Θεωρητικά λοιπόν, με κατάλληλη προετοιμασία και υπό κατάλληλες συνθήκες, θα μπορούσε ο καθένας μας να γίνει αναστενάρης. Βέβαια μην είμαστε απόλυτοι, γιατί καμιά φορά και η επιστήμη κάνει λάθη.



Γνωρίζεις ότι.....

Εκρηκτικά

Τον Απρίλιο του 1995 μια βομβιστική ενέργεια στο Ομοσπονδιακό Μέγαρο στην πόλη της Οκλαχόμα των ΗΠΑ, έρχεται να συγκλονίσει την κοινή γνώμη. Ο απολογισμός ήταν ο θάνατος 168 ατόμων και η ολοκληρωτική καταστροφή του πολυώροφου κτιρίου. Οι αρχές υπολόγισαν ότι η ποσότητα του εκρηκτικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν δύο τόνοι, η οποία πυροδοτήθηκε από κλεμμένο φορτηγό αυτοκίνητο. Το φοβερό αυτό εκρηκτικό (ANFO) είχε φτιαχτεί από νιτρικό αμμώνιο (AN), που είναι ένα συνηθισμένο λίπασμα, και ένα κοινό πετρέλαιο θέρμανσης (FO).

Πώς μπορεί αλήθεια ο συνδυασμός δύο τόσο απλών και καθημερινής χρήσεως ουσιών, όπως ενός λιπάσματος και ενός πετρελαίου θέρμανσης, κάτω από ορισμένες συνθήκες, να προκαλέσει τέτοια καταστροφή; Η τραγωδία στην πόλη της Οκλαχόμα έρχεται να μας θυμίσει για μια ακόμα φορά τη μεγάλη σημασία της χημείας για την ερμηνεία των ιδιοτήτων της ύλης.

Γενικά μια ουσία έχει εκρηκτικές ιδιότητες, όταν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα διασπάται, ελευθερώνοντας ακαριαία μεγάλα ποσά ενέργειας και μεγάλους όγκους αερίων. Τα θερμά αυτά αέρια διαστελλόμενα δημιουργούν ένα καταστροφικό ωστικό κύμα. Το ωστικό κύμα μπορεί να μεταδίδεται με ταχύτητες της τάξης των 32 000 χιλιόμετρα /ώρα, ενώ αναπτύσσονται πιέσεις που υπερβαίνουν τις 700 000 ατμόσφαιρες, προξενώντας τεράστιες φυσικές καταστροφές στον περιβάλλοντα χώρο.
Η διάσπαση του νιτρικού αμμωνίου προφανώς έχει αυτά τα χαρακτηριστικά. Στο ANFO βέβαια η εκρηκτική δράση ενισχύεται ακόμα τρεις φορές, γιατί ακολουθεί η καύση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου θέρμανσης (FO), που ελευθερώνει μεγάλους όγκους αερίων $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ και συνεισφέρει ενέργεια 40-50 kJ ανά γραμμάριο υδρογονάνθρακα. Το περίεργο είναι ότι αυτό καθ' εαυτό το FO δεν είναι εκρηκτικό, γιατί καίγεται αργά, έχει όμως πολύ μεγάλο θερμικό περιεχόμενο και σε συνδυασμό με το AN δημιουργεί ένα τρομακτικής ισχύος εκρηκτικό.

Άλφρεντ Νόμπελ (1833-1896) Σουηδός χημικός μηχανικός. Ανακάλυψε το δυναμίτη και άλλα ισχυρά εκρηκτικά και έκτισε βιομηχανία για την παραγωγή τους. Ένα ατύχημα στοίχισε τη ζωή του αδελφού του και τεσσάρων ακόμα ατόμων, καθώς και την καταστροφή του εργοστασίου του. Παρά την απαγόρευση του Σουηδικού κράτους, αυτός συνέχισε τα πειράματά του για την ανάπτυξη ασφαλούς μεθόδου παραγωγής του δυναμίτη. Διαπνεόταν από φιλειρηνικά αισθήματα και πίστευε ότι οι ανακαλύψεις του θα μπορούσαν να συντελέσουν στην ειρήνη του κόσμου. Διέθεσε το μεγαλύτερο μέρος της τεράστιας περιουσίας του, που κέρδισε κυρίως από τις εργασίες του αυτές, για να υλοποιηθεί αυτό που θεωρείται σήμερα ως η μεγαλύτερη τιμητική διάκριση στον κόσμο της επιστήμης: το βραβείο Νόμπελ.
Ο δυναμίτης έχει σαν βάση τη νιτρογλυκερίνη της οποίας η διάσπαση (έκρηξη) γίνεται με βάση την παρακάτω αντίδραση:

$$2CH_2CHCH_2(ONO_2)_3(s) \rightarrow 6CO_2(g) + 3N_2(g) + 5H_2O(g) + 1/2O_2(g)$$

Ο δυναμίτης ακόμα και σήμερα παρασκευάζεται βιομηχανικά και χρησιμοποιείται για την ανατίναξη βράχων, είναι μίγμα από νιτρικό αμμώνιο και νιτρογλυκερίνης, εμποτισμένο σε γη διατόμων.

Ανακεφαλαίωση

1. Η θερμοχημεία μελετά τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν θερμότητα ονομάζονται εξώθερμες και αυτές που απορροφούν θερμότητα ονομάζονται ενδόθερμες. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με τη θερμότητα που ελευθερώνεται ή απορροφάται σε μια αντίδραση, εφόσον η αντίδραση γίνεται υπό σταθερή πίεση. Σε μια εξώθερμη αντίδραση $\Delta H<0$ και σε μια ενδόθερμη $\Delta H>0$.

2. Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Δηλαδή, $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$. Η ενθαλπία αντίδρασης ονομάζεται πρότυπη και συμβολίζεται $\Delta H°$, όταν αντιδρώντα και προϊόντα που βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για τα διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1$ M. Με βάση τον ορισμό της ενθαλπίας αντίδρασης μπορούμε να ορίσουμε την ενθαλπία σχηματισμού, της καύσης, της διάλυσης και της εξουδετέρωσης.

3. Ο βασικός νόμος της θερμιδομετρίας, με τον οποίο μετράμε τις θερμότητες που ελευθερώνεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση είναι $q = m\, c\, \Delta T$, όπου c: η ειδική θερμοχωρητικότητα της ουσίας που θερμαίνεται ή ψύχεται (π.χ. νερό), m : η μάζα της ουσίας και ΔT : η μεταβολή της θερμοκρασίας. Η μέτρηση αυτών των θερμοτήτων γίνεται σε ειδικά όργανα που ονομάζονται θερμιδόμετρα.

4. Οι βασικοί νόμοι της θερμοχημείας είναι:

   1. Ο νόμος Lavoisier –Laplace σύμφωνα με τον οποίο, αν κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας ΔH_1, τότε κατά τη διάσπαση της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.
   2. Ο νόμος του Hess σύμφωνα με τον οποίο, η μεταβολή ενθαλπίας μιας αντίδρασης είναι η ίδια, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, είτε σε περισσότερα στάδια.

Λέξεις - κλειδιά

Χημική θερμοδυναμική	Ενθαλπία καύσης
Θερμοχημεία	Ενθαλπία διάλυσης
Εξώθερμη - ενδόθερμη αντίδραση	Ενθαλπία εξουδετέρωσης
Μεταβολή ενθαλπίας	Ενθαλπία δεσμού
Ενθαλπία αντίδρασης	Θερμιδομετρία
Πρότυπη κατάσταση	Νόμος Lavoisier -Laplace
Ενθαλπία σχηματισμού	Νόμος Hess

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι εξώθερμη και τι ενδόθερμη αντίδραση;

2. Η μεταβολή ενθαλπίας ΔH εξώθερμης αντίδρασης είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από το μηδέν;

3. Τι είναι πρότυπη κατάσταση;

4. Πώς ορίζεται η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης;

5. Τι ονομάζεται πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού και τι πρότυπη ενθαλπία καύσης;

6. Πώς συσχετίζεται η ενθαλπία μιας αντίδρασης με τις ενθαλπίες δεσμών των αντιδρώντων και προϊόντων;

7. Ποιος είναι ο βασικός νόμος της θερμιδομετρίας;

8. Με τι μονάδες μετράμε συνήθως την ειδική θερμοχωρητικότητα (c) ουσίας;

9. Ποιος είναι ο νόμος Lavoisier-Laplace;

10. Πώς διατυπώνεται ο νόμος του Hess και ποια η σημασία του;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Ενθαλπία αντίδρασης ΔΗ - Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης ΔΗ°

11. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητας ονομάζονται εξώθερμες.

β. Στις εξώθερμες αντιδράσεις έχουμε $\Delta H > 0$.

γ. Η πρότυπη κατάσταση αναφέρεται σε $P = 1$ atm και $\theta = 0$ °C.

δ. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ουσίας είναι πάντοτε ίση με την πρότυπη ενθαλπία καύσης της ουσίας.

12. Να συμπληρώσετε τα κενά στις επόμενες προτάσεις:

α. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό μορφή ..... ονομάζονται ..... . Οι αντιδράσεις που ..... ενέργεια υπό τη μορφή ..... ονομάζονται ενδόθερμες.

β. Ενθαλπία αντίδρασης είναι η .... μεταξύ των αντιδρώντων και ....., για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

γ. Η θερμότητα μιας αντίδρασης προσδιορίζεται πειραματικά με .....

13. Κατά την πλήρη καύση 8 g CH_4 ελευθερώνονται 445 kJ, όταν όλες οι ουσίες που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση. Ποια είναι η σωστή θερμοχημική εξίσωση για την καύση του CH_4;

(α) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H° = 890$ kJ

(β) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H° = -445$ kJ

(γ) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H° = -890$ kJ

(δ) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H° = 445$ kJ

14. Για ποια από τις επόμενες αντιδράσεις είναι $\Delta H°_{\text{αντίδρασης}} = \Delta H°_f$;
Η σταθερή μορφή στους (25 °C) του άνθρακα είναι ο γραφίτης και για δε του θείου το ρομβικό θείο.

(α) $H_2(g) + S(\textit{ρομβικό}) \longrightarrow H_2S(g)$

(β) $C(\textit{διαμάντι}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

(γ) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow H_2O(l) + Cu(s)$

(δ) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(g)$

15. Δίνεται η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης σε θερμοκρασία θ °C. Πόση θερμότητα θα ελευθερωθεί αν καούν πλήρως 6,2 g φωσφόρου P_4 σε θερμοκρασία θ °C;

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow 2P_2O_5(s) \qquad \Delta H = -3010 \text{ kJ}$$

150,5 kJ

16. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του HCl είναι –92,3 kJ/mol. Να γράψετε τη θερμοχημική εξίσωση σχηματισμού του HCl.

17. Να εξηγήσετε την παρατηρούμενη διαφορά στις ενθαλπίες σχηματισμού των παρακάτω αντιδράσεων:

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta H_1^o = -512$ kJ

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ $\Delta H_2^o = -464$ kJ

18. Πόσα γραμμάρια άνθρακα πρέπει να καούν πλήρως για να πάρουμε τόση θερμότητα, όση χρειάζεται για να συντελεστεί η πλήρης διάσπαση 2 mol Al_2O_3 σε Al και O_2; Δίνονται οι ενθαλπίες σχηματισμού:
$\Delta H_{f\,CO_2} = -394$ kJ/mol και $\Delta H_{f\,Al_2O_3} = -1600$ kJ/mol

97,46 g

19. 6 g μίγματος μεθανίου και αιθυλενίου καίγονται πλήρως και ελευθερώνονται 261,4 kJ. Ποια είναι η σύσταση του μίγματος των 6 g, αν η ενθαλπία πλήρους καύσης του CH_4 είναι $\Delta H_1 = -802$ kJ/mol και του C_2H_4 είναι $\Delta H_2 = -1010$ kJ/mol.

3,2 g – 2,8 g

20. Η ενθαλπία πλήρους εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι $\Delta H_n = -57{,}1$ KJ mol^{-1}. Πόση θερμότητα ελευθερώνεται αν αναμιχθούν 3 L διαλύματος HCl 0,2 M με 2 L διαλύματος NaOH 0,25 M;

28,55 kJ

21. Η διάλυση του NH_4NO_3 στο νερό είναι μια ενδόθερμη αντίδραση και η θερμότητα διάλυσής του είναι 25,06 kJ/mol. Αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται για την κατασκευή «παγοκύστεων». Να βρεθεί η θερμότητα που απορροφάται όταν διαλυθούν 10 g νιτρικού αμμωνίου στο νερό. Τη διάλυση του NH_4NO_3 στο νερό τη συμβολίζουμε:

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

3,13 kJ

22. Δίνεται ότι η πρότυπη ενθαλπία καύσης του CH_4 είναι $\Delta H°_c = -890$ kJ/mol. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ποσότητα μεθανίου που βρίσκεται στην πρώτη στήλη, το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται κατά την καύση αυτής που βρίσκεται στη δεύτερη στήλη.

I	II
2 mol	445 kJ
8 g	890 kJ
80 g	4450 kJ
16 g	1780 kJ

β. Θερμιδομετρία

23. Για να θερμανθούν 2,5 L νερού από τους 20 °C στους 30 °C απαιτείται θερμότητα ίση με:
(α) 2,5 kcal (β) 10 kcal (γ) 25 kcal (δ) 75 kcal
Για το νερό: ρ = 1 g/mL και c = 1 cal/°C·g

24. Πόση θερμότητα χρειάζεται για να θερμανθεί θερμιδόμετρο, που περιέχει 1800 g H_2O και έχει θερμοχωρητικότητα C =1,5 kcal/°C, από τους 22 °C στους 30 °C; (ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού c =1 cal/°C·g)

26,4 kcal

* **25.** Ο συνολικός όγκος του νερού του Ειρηνικού Ωκεανού υπολογίζεται ότι είναι $7{,}2 \cdot 10^8$ km^3. Μια μέσου μεγέθους ατομική βόμβα παράγει κατά την έκρηξή της ενέργεια περίπου 10^{15} J. Να υπολογίσετε πόσες ατομικές βόμβες χρειάζονται για να θερμάνουν κατά την έκρηξή τους τα νερά του Ειρηνικού Ωκεανού κατά 1 °C. (για το νερό: ρ=1 g/mL και c=1 cal/°C·g)

$3 \cdot 10^9$ βόμβες

* **26.** 2 g γλυκόζης καίγονται πλήρως σε θερμιδόμετρο βόμβας οπότε η θερμοκρασία του νερού αυξάνεται από τους 20 °C στους 24 °C. Η μάζα του νερού στο θερμιδόμετρο είναι 1500 g και η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου είναι 1,5 kJ/°C. Να υπολογίσετε την ενθαλπία καύσης της γλυκόζης, αν η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού είναι 4,18 J/°C·g

-2797,2 kJ/mol

27. Η θερμοχημική εξίσωση της καύσης του αιθυλενίου είναι:

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -340 \text{ kcal}$$

Πόσα kg νερού μπορούν να θερμανθούν από 20 °C σε 90 °C με τη θερμότητα που παράγει η καύση ενός κυβικού μέτρου αιθυλενίου μετρημένο σε STP συνθήκες. Δίνεται η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού c = 1 cal/g·°C.

216,8 kg

28. 6 g μίγματος CH_4 και C_2H_4 καίγονται πλήρως και δίνουν τόση θερμότητα όση χρειάζεται για να θερμανθούν 2 kg νερού από τους 25°C στους 63 °C. Ποια είναι η σύσταση του αρχικού μίγματος;
Δίνονται: $c_{\text{νερού}}$ =1 cal/g·°C, ενθαλπίες καύσης: CH_4= -210 kcal/mol και C_2H_4= -340 kcal/mol.

3,2 g - 2,8 g

γ. Νόμοι Θερμοχημείας

29. Δίνεται η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H° = -256$ kJ.
Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης
$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H°$ είναι:
(α) 256 kJ (β) –512 kJ (γ) 512 kJ (δ) καμιά από αυτές.

30. Να υπολογίσετε την ενθαλπία σχηματισμού του ακετυλενίου C_2H_2
$2C(\text{γραφίτης}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \quad \Delta H_f = x$ kJ
από τα παρακάτω δεδομένα:
$C(\text{γραφίτης}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_1 = -393{,}5$ kJ
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H_2 = -285{,}8$ kJ
$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta H_3 = -2595{,}8$ kJ

225,1 kJ

31. Να υπολογίσετε την ενθαλπία σχηματισμού του CS_2 από τα παρακάτω δεδομένα:
$C(\text{γραφίτης}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_1 = -393{,}5$ kJ
$S(\text{ρομβικό}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H_2 = -296{,}1$ kJ
$CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) \quad \Delta H_3 = -1072$ kJ

86,3 kJ/mol

32. Η αντίδραση σχηματισμού της CH_3OH:
$C_{(\text{γραφίτης})} + 2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$
δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, γι' αυτό και δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε άμεσα (με θερμιδόμετρο) τη θερμότητα της αντίδρασής της. Να υποδείξετε ένα τρόπο για τον έμμεσο υπολογισμό της θερμότητας αυτής.

33. 4 g C, 4 g H_2 και 4 g CH_3OH καίγονται και ελευθερώνονται αντίστοιχα ποσά θερμότητας 131 kJ, 572 kJ και 91 kJ. Να υπολογίσετε με βάση τα δεδομένα αυτά την ενθαλπία σχηματισμού της CH_3OH.

-237 kJ/mol

34. Για τη διάσπαση ενός δεσμού H-H πρέπει να προσφέρουμε ενέργεια 7,4 10^{-19} J. Να βρεθεί η θερμότητα που ελευθερώνεται όταν σχηματίζονται 8 g H_2 με σύνδεση ατόμων υδρογόνου. Δίνεται ο αριθμός Avogadro: N_A= 6,02 10^{23} mol^{-1}

1782 kJ

35. Πιθανολογείται ότι στη στρατόσφαιρα γίνεται η αντίδραση:

$HO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow HOCl(g) + Cl(g)$ (1)

Να βρεθεί η ΔH της (1) αν δίνονται:

$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$ $\Delta H_1 = +242$ kJ

$H_2O_2(g) \longrightarrow 2HO(g)$ $\Delta H_2 = +134$ kJ

$H_2O_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HOCl(g)$ $\Delta H_3 = -209$ kJ

-50,5 kJ

36. Να υπολογίσετε την ΔH της αντίδρασης

$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$

αν δίνονται οι τιμές ΔH των αντιδράσεων:

$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ $\Delta H_1 = -173\ kJ$

$2N_2(g) + 5O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HNO_3(aq)$ $\Delta H_2 = -255\ kJ$

$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$ $\Delta H_3 = +181\ kJ$

-49 kJ

Γενικά προβλήματα

****37.** Σε 4 L διαλύματος ασθενούς οξέος HA 0,2 M, προσθέτουμε 2 L διαλύματος NaOH 0,25 M και ελευθερώνεται θερμότητα ίση με 25,4 kJ. Ποια η ΔH_n της αντίδρασης: $HA + NaOH \longrightarrow NaA + H_2O$

Γιατί η τιμή αυτή διαφέρει από την ΔH_n εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση;

-50,8 kJ - ενθαλπία διάστασης

****38.** Σε θερμιδόμετρο που περιέχει 25 mL διαλύματος $CuSO_4$ 1 M, προστίθεται περίσσεια σκόνης Zn. Η αρχική θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται από 20,2 °C σε 70,8 °C. Να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης:

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Δίνεται ότι: $c_{διαλύματος} = 4{,}18$ kJ/kg·°C και $\rho_{διαλύματος} = 1$ g/mL. Το ποσό της θερμότητας που απορροφάται από το θερμιδόμετρο και τα αντιδραστήρια να θεωρηθεί αμελητέο.

-211,6 kJ

39. Η ενθαλπία εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος, π.χ. HBr, με μία ισχυρή βάση, π.χ. NaOH, είναι ουσιαστικά η ενθαλπία της αντίδρασης:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

και γι' αυτό θεωρείται σταθερή και ίση με –13,5 kcal ανά mol σχηματιζόμενου H_2O, ή απλά –13,5 kcal. Αναμιγνύουμε 0,2 L διαλύματος HBr 0,2 M με 0,2 L διαλύματος NaOH 0,3 M σε θερμιδόμετρο αμελητέας θερμοχωρητικότητας. Αν τα αρχικά διαλύματα είχαν θερμοκρασία θ_1=18 °C, ποια θα είναι η θερμοκρασία του τελικού διαλύματος;

Δίνεται ότι η πυκνότητα όλων των διαλυμάτων είναι ρ =1 g/mL και ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα του τελικού διαλύματος είναι c =1 cal/°C·g.

19,35 °C

40. Η πρότυπη ενθαλπία καύσης αλκανίου (Α) είναι ΔH°_1= -2936 kJ/mol, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του (Α) είναι ΔH°_2= -600 kJ/mol. Να βρείτε το μοριακό τύπο του αλκανίου αν η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO_2 είναι ΔH°_3= -376 kJ/mol και του H_2O είναι ΔH°_4= - 276 kJ/mol.

C_5H_{12}

41. Θερμίτης λέγεται το μίγμα Al και Fe_2O_3 που χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση των σιδηροτροχιών, καθώς η αντίδραση:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe \qquad (1)$$

είναι ισχυρά εξώθερμη. Αν οι ενθαλπίες σχηματισμού του Al_2O_3 και του Fe_2O_3 είναι αντίστοιχα ΔH_1=-1650 kJ/mol και ΔH_2= -830 kJ/mol σε θερμοκρασία θ:

(α) Να υπολογίσετε την τιμή της ΔH της (1) στη θερμοκρασία θ.

(β) Να υπολογίσετε το ποσό της θερμότητας που θα ελευθερωθεί κατά την αντίδραση μιας ποσότητας θερμίτη που περιέχει: 1000 g Fe_2O_3 και 270 g Al.

α.- 820 kJ β. 4100 kJ

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού - λάθους

11. α. Σ, β. Λ, γ. Λ, δ. Λ

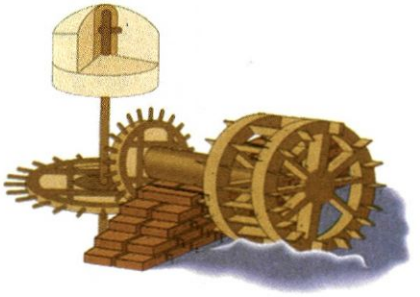
13. γ

14. α

22. 1δ, 2α, 3γ, 4β

23. γ

29. γ



Δραστηριότητα

Το ενεργειακό περιεχόμενο των τροφών

Σε πολλά από τα τυποποιημένα τρόφιμα αναγράφεται στην ετικέτα τους η διατροφική τους ανάλυση, δηλαδή, η περιεκτικότητά τους στα τρία βασικά διατροφικά υλικά (*πρωτεΐνες, υδατάνθρακες* και *λίπη*), καθώς και ο αριθμός των kcal ανά ορισμένη ποσότητα του τροφίμου.

Όμως, χρησιμοποιώντας τον κώδικα «4-4-9», που αποδίδει τα kcal g^{-1}, μπορεί κανείς να κάνει μια σύγκριση και έλεγχο για την ορθότητα των αναγραφομένων θερμίδων. Σαν παράδειγμα δίνονται στον παρακάτω πίνακα μερικές περιπτώσεις. Στη στήλη *Θερμίδες,* δίνεται η τιμή της ετικέτας, ενώ στη στήλη *kcal* η αντίστοιχη τιμή υπολογισμένη με βάση το «4-4-9». Τέλος, το *Είδος* της τροφής αναφέρεται σε ποσότητά 100 g.

Είδος	Πρωτεΐνες	Σάκχαρα	Λίπη	Θερμίδες	kcal
Κοτόπουλο	21,5	–	2,5	110	108,5
Καλαμπόκι	3,7	20,5	1,2	110	108
Παγωτό	4	20	14	220	222
Μήλο	0,4	14,2	0,5	65	63

Εκείνο που ζητείται είναι να συμπληρώσετε τον παραπάνω πίνακα με άλλα προϊόντα τα οποία θα τα αναζητήσετε ή στα ράφια των υπεραγορών ή σε ειδικότερα βιβλία διαιτολογίας και διατροφής.

Συμπεριλάβετε στον κατάλογο και ποτά γνωρίζοντας ότι η θερμότητα καύσης της αιθανόλης είναι 7,1 kcal g^{-1}. Να υπολογίσετε τις «θερμίδες» τους με βάση τους αλκοολικούς βαθμούς τους.

Αν περπατώντας καταναλώνετε 200 kcal h^{-1}, πόσο χρόνο πρέπει να περπατήσετε, ώστε να καταναλώσετε τις θερμίδες που πήρατε τρώγοντας κοτόπουλο, μήλο και παγωτό;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

1-10. Οι απαντήσεις προκύπτουν εύκολα από τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

α. Ενθαλπία αντίδρασης ΔΗ – Κανονική ενθαλπία αντίδρασης ΔΗ°

11. Βλέπε θεωρία.

12. Βλέπε θεωρία.

13. Η σωστή απάντηση είναι η γ.

14. Η σωστή απάντηση είναι η α.

15. Τα $\frac{124g}{6,2g} = \frac{3010kJ}{\omega} \Leftrightarrow \omega = 150,5\ kJ$

16. $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H° = -184,6\ kJ$

17. Η διαφορά οφείλεται στη διαφορετική φυσική κατάσταση του H_2O.

18. $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}O_2 \qquad \Delta H = 1600\ kJ$

$\frac{1\,mol}{2\,mol} = \frac{1600\,kJ}{x} \rightarrow x = 3200\,kJ$

$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -394\ kJ$

$\frac{12\,g}{y} = \frac{394\,kJ}{3200\,kJ} \rightarrow y = 97,46\,g$

19. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H = -802\ kJ$

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H = -1010\ kJ$

Έστω x mol CH_4 και y mol C_2H_4 στα 6 g του μίγματος που καίγονται. Από τα δεδομένα έχουμε:
$16x + 28y = 6$
$802x + 1010y = 261,4$
Λύνουμε και βρίσκουμε: x = 0,2 και y = 0,1, δηλαδή 3,2 g CH_4 και 2,8 g C_2H_4.

20. Υπολογίζουμε τις ποσότητες HCl και NaOH:
3·0,2 mol HCl = 0,6 mol HCl και
2·0,25 mol NaOH = 0,5 mol NaOH

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad \Delta H = -57,1 \text{ kJ}$$

Αρχικά/ mol 0,6 0,5
Αντιδρούν/mol: 0,5 0,5
Αντιδρούν 0,5 mol HCl και ελευθερώνονται 0,5·57,1 kJ = 28,55 kJ

21. $NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) \quad \Delta H = 25,06$ kJ
Διαλύονται $\frac{80 \text{ g}}{10 \text{ g}}$ NH_4NO_3 και απορροφώνται $\frac{25,06}{x}$ kJ
δηλαδή x = 3,13 kJ

22. Βλέπε θεωρία

β. Θερμιδομετρία

23. $Q = m\,c\,\Delta\theta \rightarrow Q = 2500 \cdot 1 \cdot 10$ cal = 25 kcal

24. $Q = (m\,c + k)\,\Delta\theta \rightarrow Q = (1800 \cdot 1 + 1500) \cdot 8$ cal = 26400 cal = 26,4 kcal

25. $m_{\text{νερού}} = 7,2 \cdot 10^8 \text{ km}^3 \cdot 1 \text{ g/mL} = 7,2 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^9 \cdot 10^6$ g
$Q = 7,2 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot 1$ cal $= 7,2 \cdot 4,18 \cdot 10^{23}$ J

$$\frac{1 \text{ βόμβα}}{\omega} = \frac{10^{15} \text{ J}}{30 \cdot 10^{23} \text{ J}} \rightarrow \omega = 3 \cdot 10^9 \text{ βόμβες}$$

26. $Q = (1500 \cdot 4{,}18 + 1500) \cdot 4\ J = 31080\ J$

$$\frac{2\ g\ C_6H_{12}O_6}{180\ g} = \frac{31{,}08\ kJ}{x} \rightarrow x = 2797{,}2\ kJ$$

$\Delta H = -2797{,}2\ kJ/mol$

27. 1 m^3 = 1000 L καίγεται και ελευθερώνει $\frac{1000}{22{,}4} \cdot 340\ kcal$ = 15178 kcal

$Q = m\ c\ \Delta T \rightarrow 15178 = x \cdot 1 \cdot 70 \rightarrow x = 216{,}8$

Δηλαδή θερμαίνονται 216,8 kg H_2O.

28. $Q = 2000 \cdot 1 \cdot 38\ cal = 76\ kcal$

Καίγονται x mol CH_4 και y mol C_2H_4 οπότε έχουμε:

$16x + 28y = 6$ (1)

$210x + 340y = 76$ (2)

Λύνουμε και βρίσκουμε x = 0,2 και y = 0,1, δηλαδή 3,2 g CH_4 και 2,8 g C_2H_4.

γ. Νόμοι Θερμοχημείας

29. Η σωστή απάντηση προφανώς είναι η γ.

30.

$$\left.\begin{array}{l} 2C(\gamma\rho\alpha\varphi) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \quad \Delta H^\circ = -787\ kJ \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H^\circ = -285{,}8\ kJ \\ 2CO_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \quad \Delta H^\circ = +1297{,}9\ kJ \end{array}\right\} +$$

$$2C(\gamma\rho\alpha\varphi) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \quad \Delta H^\circ = x\ kJ$$

Σύμφωνα με το νόμο του Hess:

$x = -787 - 285{,}8 + 1297{,}9$ ή $x = 225{,}1$

31.

$$\left.\begin{array}{l} C(\gamma\rho\alpha\varphi) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^\circ = -393{,}5\ kJ \\ 2S(\rho o\mu\beta\iota\kappa\acute{o}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2SO_2(g) \quad \Delta H^\circ = -592{,}2\ kJ \\ CO_2(g) + 2SO_2(g) \longrightarrow CS_2(l) + 3O_2(g) \quad \Delta H^\circ = +1072\ kJ \end{array}\right\} +$$

$$C(\gamma\rho\alpha\varphi) + 2S(\rho o\mu\beta\iota\kappa\acute{o}) \longrightarrow CS_2(l) \quad \Delta H^\circ = +86{,}3\ kJ$$

32. Θα υπολογίσουμε τις ενθαλπίες καύσης του C*(γραφ)*, του H_2 και της CH_3OH και μετά εφαρμόζοντας το νόμο του Hess θα υπολογίσουμε την ενθαλπία σχηματισμού της CH_3OH.

33.

$$\left.\begin{array}{l} C(g)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H=-3\cdot 131\ \text{kJ} \\ 2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta H=-572\ \text{kJ} \\ CO_2(g)+2H_2O(g)\longrightarrow CH_3OH(g)+\frac{3}{2}O_2(g) \quad \Delta H=+8\cdot 91\ \text{kJ} \end{array}\right\}+$$

$$C(g)+2H_2(g)+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3OH(g) \quad \Delta H=-237\ \text{kJ}$$

34. Τα 8 g H_2 είναι 4 mol H_2 και περιέχουν $4N_A$ μόρια.

$$\frac{1\ \textit{μόριο}\ H_2}{4\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}\ \textit{μόρια}}=\frac{7{,}4\cdot 10^{-19}\ J}{x}\rightarrow x=178{,}2\cdot 10^4\ J$$ δηλαδή 1782 kJ

35.

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2(g)\longrightarrow 2Cl_2(g) \quad \Delta H=+242\ \text{kJ} \\ 2HO(g)\longrightarrow H_2O_2(g) \quad \Delta H=-134\ \text{kJ} \\ H_2O_2(g)+Cl_2(g)\longrightarrow 2HOCl(g) \quad \Delta H=-209\ \text{kJ} \end{array}\right\}+$$

$$2Cl_2(g)+2HO(g)\longrightarrow 2Cl(g)+2HOCl(g) \quad \Delta H=-101\ \text{kJ}$$

και $Cl_2(g)+HO(g)\longrightarrow Cl(g)+HOCl(g) \quad \Delta H=-50{,}5\ \text{kJ}$

36.

$$\left.\begin{array}{l} 3NO_2(g)\longrightarrow 3NO(g)+\frac{3}{2}O_2(g) \quad \Delta H^\circ=+\frac{3}{2}\cdot 173\ \text{kJ} \\ N_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)+H_2O(l)\longrightarrow 2HNO_3(aq) \quad \Delta H^\circ=-\frac{255}{2}\ \text{kJ} \\ 2NO(g)\longrightarrow N_2(g)+O_2(g) \quad \Delta H^\circ=-181\ \text{kJ} \end{array}\right\}+$$

$$3NO_2(g)+H_2O(l)\longrightarrow 2HNO_3(aq)+NO(g) \quad \Delta H=-49\ \text{kJ}$$

Γενικά προβλήματα

37. Υπολογίζουμε τις ποσότητες του οξέος και της βάσης:
4·0,2 mol HA και 2·0,25 mol NaOH

	$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$		
αρχικά:	0,8	0,5	(mol)
αντιδρούν:	0,5	0,5	(mol)

Τα 0,5 mol ελευθερώνουν 25,4 kJ, επομένως το 1 mol ελευθερώνει 50,8 kJ. Η διαφορετική τιμή από την ΔH εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση οφείλεται στη θερμότητα που απαιτείται για τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος.

38. Η μάζα του διαλύματος είναι 25 g και το ποσό της θερμότητας
$Q = 25 \cdot 4{,}18 \cdot 50{,}6 = 5288$ J

$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

$$\frac{0{,}025\ mol}{1\ mol} \overset{\varepsilon\lambda\varepsilon\upsilon\theta}{=} \frac{5{,}288\ kJ}{x} \text{ ή } x = 211{,}6 \text{ kJ},$$

δηλαδή $\Delta H = -211{,}6$ kJ.

39. Υπολογίζουμε τις ποσότητες του HBr και NaOH:
0,2·0,2 mol HBr = 0,04 mol HBr και
0,2·0,3 mol NaOH = 0,06 mol NaOH.

Αντιδρούν 0,04 mol HBr και ελευθερώνονται:
0,04·13,5 kcal = 0,54 kcal = 540 cal.

Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 0,4 L ή 400 g οπότε:
$Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta$ ή $540 = 400 \cdot 1 \cdot \Delta\theta$ ή $\Delta\theta = 1{,}35$ °C, οπότε η τελική θερμοκρασία θα είναι: (18 + 1,35) °C = 19,35 °C.

40. $C_\nu H_{2\nu+2} + \frac{3\nu+1}{2} O_2 \longrightarrow \nu CO_2 + (\nu+1)H_2O \quad \Delta H^\circ_1 = -2936\ \text{kJ}$

$$\left.\begin{array}{l} \nu C + \nu O_2 \longrightarrow \nu CO_2 \quad \Delta H'_3 = -376\nu\ \text{kJ} \\ (\nu+1)H_2 + \frac{\nu+1}{2} O_2 \longrightarrow (\nu+1)H_2O \quad \Delta H'_4 = -(\nu+1)276\ \text{kJ} \\ \nu CO_2 + (\nu+1)H_2O \longrightarrow C_\nu H_{2\nu+2} + \frac{3\nu+1}{2} O_2 \quad -\Delta H^\circ_1 = 2936\ \text{kJ} \end{array}\right\} +$$

$$\nu C + (\nu+1)H_2 \longrightarrow C_\nu H_{2\nu+2} \quad \Delta H^\circ_2 = -600\ \text{kJ}$$

οπότε $\quad -376\nu - (\nu + 1)276 + 2936 = -600 \rightarrow$

$-652\nu = -3260 \quad$ ή $\quad \nu = 5$

και το αλκάνιο είναι το C_5H_{12}.

41.

$$\left.\begin{array}{l} 2Al + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \quad \Delta H_1 = -1650\ \text{kJ} \\ Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe + \frac{3}{2} O_2 \quad -\Delta H_2 = 830\ \text{kJ} \end{array}\right\} +$$

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe \quad \Delta H = -820\ \text{kJ}$$

αρχ:	$\frac{270}{27}$	$\frac{1000}{160}$	(mol)
αντ:	10	5	(mol)

και ελευθερώνουν: $5 \cdot 820\ \text{kJ} = 4100\ \text{kJ}$.

3

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

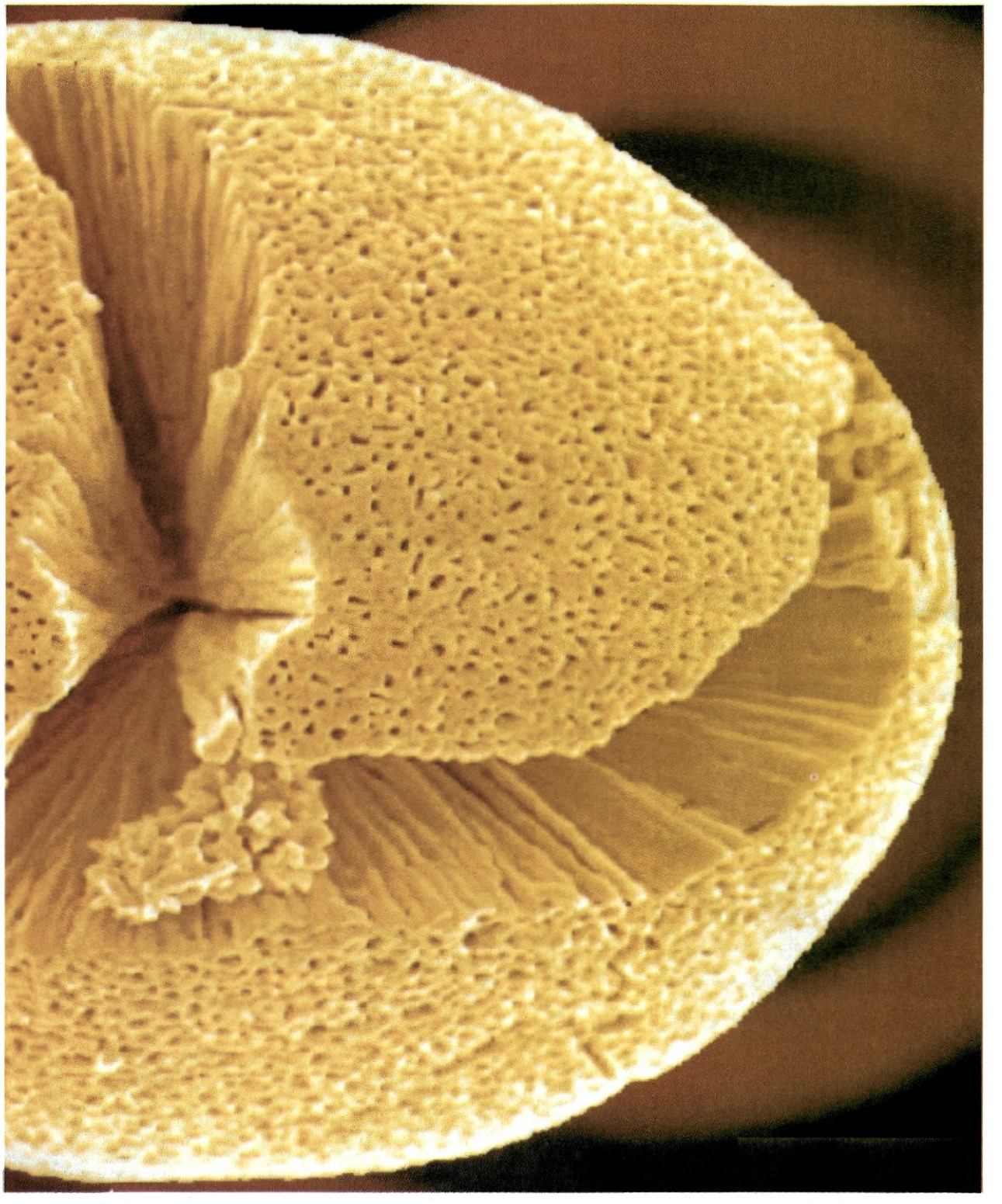
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.1 Γενικά για τη χημική κινητική και τη χημική αντίδραση-ταχύτητα αντίδρασης
3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης- Καταλύτες Μερικές εφαρμογές των ραδιοϊσοτόπων
3.3 Νόμος ταχύτητας- Μηχανισμός αντίδρασης
3.4 Ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης
Ερωτήσεις- προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να αναφέρεις ποιο είναι το αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής.
- Να ορίζεις τι είναι μέση ταχύτητα αντίδρασης και τι στιγμιαία και να περιγράφεις τη διαδικασία που χρειάζεται για να προσδιοριστούν οι ταχύτητες αυτές πειραματικά.
- Να καθορίζεις τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης και να εξηγείς την επίδραση αυτών στην ταχύτητα με βάση τη θεωρία των συγκρούσεων.
- Να περιγράφεις τα χαρακτηριστικά που έχει ένας καταλύτης. Να ταξινομείς τους καταλύτες σε κατηγορίες, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα σε κάθε περίπτωση.
- Να εξηγείς τη δράση των καταλυτών με βάση τη θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και τη θεωρία προσρόφησης και να αναφέρεις χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών της κατάλυσης στη χημική βιομηχανία και βιοχημεία.
- Να αναφέρεις το νόμο της ταχύτητας και να παράγεις αυτόν με βάση πειραματικά δεδομένα. Να συνδέεις το νόμο της ταχύτητας με το μηχανισμό της αντίδρασης.



Για να είναι ένας στερεός καταλύτης αποτελεσματικός, θα πρέπει να έχει μεγάλη επιφάνεια. Αυτό μπορούμε να το πετύχουμε παρασκευάζοντας τον καταλύτη υπό μορφή πολύ μικρών κόκκων. Οι σχετικές τεχνικές έχουν φτάσει στα όρια των δυνατοτήτων διαίρεσης της ύλης, στην κρυσταλλική κατάσταση, αφού μειώνονται οι διαστάσεις των κόκκων σε μεγέθη της τάξεως του νανόμετρου(10^{-9} m). Οι «νανοδομές» αυτές δεν είναι δυνατόν να προκύψουν από λειοτρίβηση. Για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου -TiO_2- παρασκευάζεται με εξάτμιση του μεταλλικού τιτανίου-Ti*(s)*- σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ελαττωμένη πίεση. ΟΙ ατμοί του τιτανίου Ti*(g)*- συμπυκνώνονται σε επιφάνεια που διατηρείται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και στη συνέχεια οξειδώνονται προς TiO_2. Στον κόσμο των «νανόκοκκων» παρουσιάζονται νέες συναρπαστικές ιδιότητες της ύλης. Μ' αυτή την μορφή το TiO_2 παρουσιάζει σπουδαία καταλυτική δράση, το οποίο δε συμβαίνει με το TiO_2 στην κανονική του μορφή. Στην εικόνα, φαίνεται η μικρογραφία ενός κόκκου τιτανίου, όπως έχει ληφθεί από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Η μορφολογία του κόκκου είναι σπογγώδης και είναι σύμφωνη με τη «Θεωρία Προσρόφησης» για την ερμηνεία της καταλυτικής δράσης.

3 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Εισαγωγή

Στην μέχρι τώρα γνωριμία μας με τη χημεία υπάρχει μια «σημαντική απουσία»: ο χρόνος... Είναι λοιπόν «καιρός» να μπει και ο χρόνος ως παράμετρος στη μελέτη ενός χημικού φαινομένου. Μάλιστα θα εστιάσουμε την προσπάθεια μας στην εξέταση της ταχύτητας ή καλύτερα του ρυθμού που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση.

Καταρχάς, θα ορίσουμε τι είναι ταχύτητα μιας αντίδρασης και θα τη διακρίνουμε σε μέση και στιγμιαία ταχύτητα. Μετά θα προχωρήσουμε στους παράγοντες που την επηρεάζουν, θετικά ή αρνητικά, όπως είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Ειδικότερα, η επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα θα εκφραστεί ποσοτικά μέσα από το νόμο της ταχύτητας. Κύριο χαρακτηριστικό του νόμου αυτού είναι ότι προκύπτει *πειραματικά*. Προσεκτική μάλιστα μελέτη της *τάξης της αντίδρασης* μπορεί να μας αποκαλύψει το *μηχανισμό* της, τα *ενδιάμεσα, μη εμφανή, στάδια* που ακολουθούνται μέχρις ότου τα αρχικά αντιδρώντα μεταπέσουν στα προϊόντα.

Οι *καταλύτες* και οι *βιοκαταλύτες - ένζυμα* και η επίδρασή τους πάνω στην ταχύτητα των αντιδράσεων εξετάζονται ιδιαίτερα. Η δράση τους στις χημικές, βιοχημικές, και στο συνδυασμό τους, τις αντιδράσεις βιοτεχνολογικής σημασίας, είναι από τα πιο σημαντικά θέματα του κεφαλαίου.

Πολλές από τις έννοιες που θα εισαχθούν – που δεν είναι και από τις πιο απλές – γίνονται ευκολότερα κατανοητές αν βάλει κανείς στο μυαλό του τη *θεωρία των ενεργών συγκρούσεων*. Σύγκρουση των μορίων των αντιδρώντων, κάτω από πολλές προϋποθέσεις, μπορεί να οδηγήσει στα προϊόντα. Και παράγοντες που κάνουν τη σύγκρουση αυτή πιο πιθανή και πιο «βίαιη» λογικά επιταχύνουν την αντίδραση.

3.1 Γενικά για τη χημική κινητική και τη χημική αντίδραση - Ταχύτητα αντίδρασης

Η χημεία μεταξύ άλλων καλείται να δώσει απάντηση στο βασικό ερώτημα, πόσο γρήγορα και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης. Την απάντηση στο θέμα αυτό δίνει ο κλάδος της χημείας, ***χημική κινητική***. Η χημική κινητική μεταξύ των άλλων μελετά την πορεία της αντίδρασης, δηλαδή τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται *στοιχειώδεις αντιδράσεις* ή *ενδιάμεσα στάδια* και το σύνολό τους αποτελεί το *μηχανισμό της αντίδρασης*.

Η χημική κινητική μελετά

- Την ταχύτητα (ή το ρυθμό) που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση.
- Τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
- Το μηχανισμό της αντίδρασης.

Να παρατηρήσουμε ότι μια χημική εξίσωση, όπως π.χ.

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H = -572\ kJ,$$

μας πληροφορεί για την ανακατανομή ύλης και ενέργειας που λαμβάνει χώρα. Στο παράδειγμα, 2 mol $H_2(g)$ αντιδρούν με 1 mol $O_2(g)$ σχηματίζοντας 2 mol $H_2O(l)$, ενώ παράλληλα ελευθερώνεται θερμότητα 572 kJ. Η χημική εξίσωση, όμως, δεν μας παρέχει κανένα στοιχείο, ούτε για την ταχύτητα, ούτε για το μηχανισμό της αντίδρασης. Η χημική κινητική αντλεί τα δεδομένα που χρειάζεται όχι από τη μορφή της εξίσωσης, αλλά από πειραματικές μετρήσεις, όπως είναι π.χ. ο προσδιορισμός της ποσότητας του εκλυόμενου αέριου προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο.

Υπάρχουν αντιδράσεις που γίνονται ακαριαία και που δύσκολα μπορούμε να παρακολουθήσουμε την πορεία τους, όπως π.χ. η καύση του προπανίου:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$$

Άλλες, πάλι, πραγματοποιούνται σε χιλιάδες χρόνια, όπως οι γεωλογικές μεταβολές. Εκτός απ' αυτές, τις ακραίες περιπτώσεις, υπάρχουν αντιδράσεις που γίνονται σχετικά αργά, δηλαδή, σε χρόνους που επιτρέπουν τη μελέτη τους. Τέτοιες αντιδράσεις είναι για παράδειγμα η διάσπαση του HI:

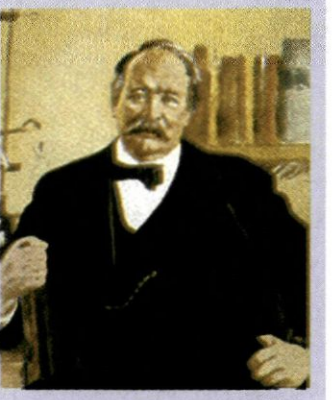
$$2HJ(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

ή η εστεροποίηση:

$$CH_3COOH(l) + CH_3OH(l) \rightarrow CH_3COOCH_3(l) + H_2O(l)\ .$$

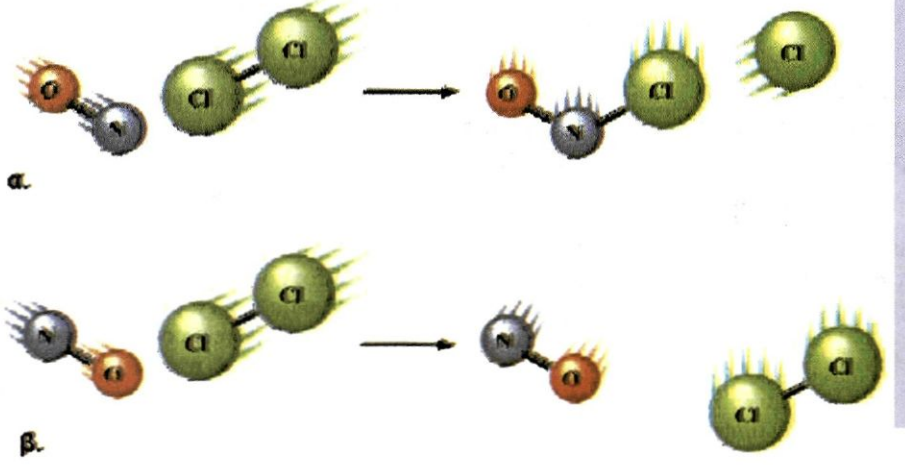
Ωστόσο, να παρατηρήσουμε, ότι πολλά από τα θέματα που εξετάζει η χημική κινητική γίνονται ευκολότερα κατανοητά αν στηριχτούμε στη ***θεωρία των συγκρούσεων***. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, που πρότεινε ο Arrhenius το 1889, για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να ***συγκρουστούν αποτελεσματικά. Να έχουν δηλαδή, την κατάλληλη ταχύτητα και το σωστό προσανατολισμό***. Αποτέλεσμα αυτής της σύγκρουσης είναι να «σπάσουν» οι αρχικοί δεσμοί των μορίων (αντιδρώντων) και να δημιουργηθούν νέοι (των προϊόντων). Η ελάχιστη τιμή ενέργειας, που πρέπει να έχουν τα μόρια, ώστε να αντιδράσουν αποτελεσματικά, ονομάζεται ***ενέργεια ενεργοποίησης***

Όταν δύο αέρια αναμιχθούν σε ένα δοχείο, τότε ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων είναι τεράστιος. Απ' αυτές έχει υπολογιστεί ότι μόνο το $1/10^8$ είναι ***αποτελεσματικές συγκρούσεις.***



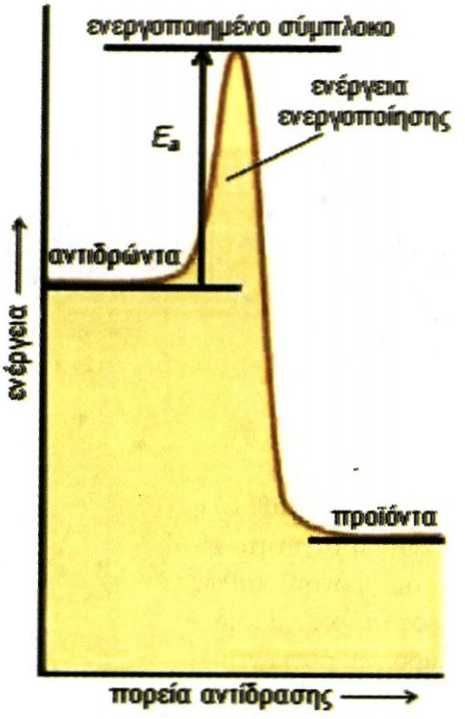
Arrhenius Σουηδός χημικός. Η θεωρία του σχετικά με τη διάσταση των ηλεκτρολυτών ήταν καρπός της διδακτορικής του διατριβής, η οποία σχεδόν απορρίφθηκε από τους εξεταστές του. Αργότερα, η θεωρία αυτή βραβεύτηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1903. Σήμερα είναι γνωστός κυρίως από την εξίσωση που φέρει το όνομα του και η οποία συσχετίζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης με τη θερμοκρασία.

• Έχει υπολογιστεί, σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων, ότι σε αέρια όγκου 1L σε STP συνθήκες γίνονται περίπου 10^{32} συγκρούσεις μορίων το δευτερόλεπτο.

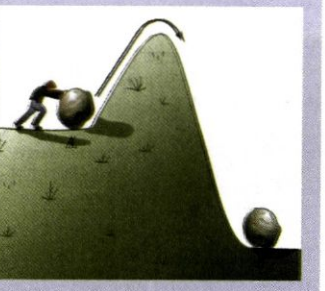


ΣΧΗΜΑ 3.1
Για να γίνει η αντίδραση $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$ θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν το σωστό προσανατολισμό και την κατάλληλη ταχύτητα. α: αποτελεσματική β: μη αποτελεσματική σύγκρουση.

Σύμφωνα με μια άλλη θεωρία, τη ***θεωρία της μεταβατικής κατάστασης***, για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σχηματιστεί κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων ένα ενδιάμεσο προϊόν. Το προϊόν αυτό απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται ***ενεργοποιημένο σύμπλοκο***.



ΣΧΗΜΑ 3.2 Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης, E_a).



Για να γίνει μια χημική αντίδραση A → B χρειάζεται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

Ταχύτητα αντίδρασης - Ορισμός

Ας πάρουμε για παράδειγμα την αντίδραση:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

Η ταχύτητα διάσπασης του HI (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI) δίνεται από τη σχέση:

$$\upsilon_{HI} = \frac{-(\text{μεταβολή συγκέντρωσης HI})}{\text{αντίστοιχο χρόνο}} = \frac{-\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Το αρνητικό πρόσημο εισάγεται, ώστε η ταχύτητα διάσπασης, δηλαδή ο **ρυθμός** μεταβολής της συγκέντρωσης του HI, να πάρει θετικές τιμές.

$$\Delta[HI] = [HI]_{\text{τελ}} - [HI]_{\text{αρχ}} < 0 \qquad \text{και} \qquad \frac{-\Delta[HI]}{\Delta t} > 0$$

Στην ίδια αντίδραση η ταχύτητα σχηματισμού του H_2 και του I_2 (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των H_2 και I_2) είναι:

$$\upsilon_{H_2} = \upsilon_{I_2} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω χημικής εξίσωσης, αν σε χρονικό διάστημα Δt αντιδράσουν χ mol HI σχηματίζονται χ/2 mol H_2 και χ/2 mol I_2. Έτσι, εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι:

$$\upsilon_{HI} = 2\,\upsilon_{H_2} = 2\,\upsilon_{I_2}$$

Δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI είναι διπλάσιος του αντίστοιχου του H_2 και I_2.

Γενικά ορίζεται ***ταχύτητα υ μιας χημικής αντίδρασης*** της μορφής

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta \quad :$$

$$\upsilon = -\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma}\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta}\frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ είναι:

$$\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της. Στην αρχή (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) η ταχύτητα είναι η μέγιστη. Ελαττώνεται, όμως, με την πάροδο του χρόνου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωσης των αντιδρώντων, ώσπου στο τέλος να μηδενιστεί. Είναι λοιπόν αυτονόητο, ότι οι μετρήσεις μεταβολών συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων σε κάποιο χρονικό διάστημα , Δ*t*, αφορούν τον προσδιορισμό της ***μέσης ταχύτητας*** της αντίδρασης για το χρονικό αυτό διάστημα.

Στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης, που έχει τη γενική μορφή

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta \,,$$

ορίζεται ως:

$$\upsilon = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{d[\Delta]}{dt}$$

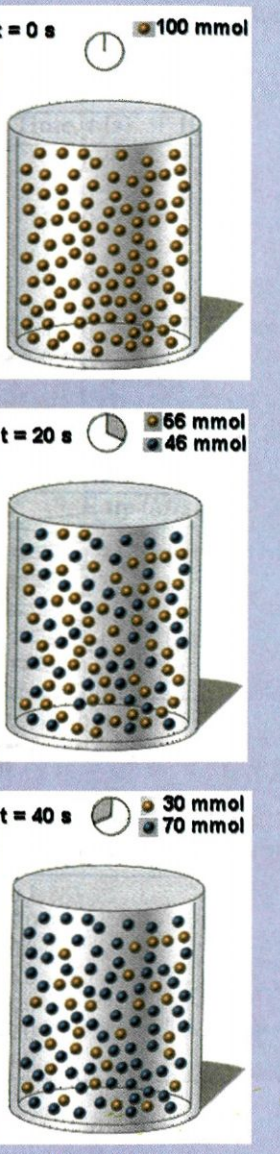
όπου d*c* είναι μια απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης *c*, κατά την απειροελάχιστη μεταβολή d*t* του χρόνου στη χρονική στιγμή *t*.

Η ***καμπύλη αντίδρασης*** μας δείχνει πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα με το χρόνο. Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, που προκύπτει πειραματικά, μπορούμε να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης κάποια χρονική στιγμή t_1, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα:

Διαγραμματική απεικόνιση της πορείας μιας υποθετικής αντίδρασης της μορφής:

A(g) → B(g)

και υπολογισμός της ταχύτητας αυτής.



$V_{δοχ}$ = 1 L

1. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του Β την περίοδο 0 - 20 s

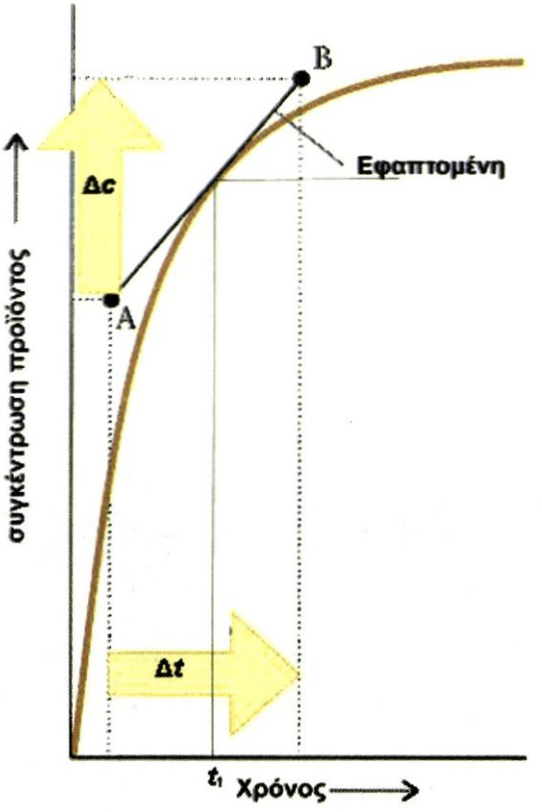
$\upsilon_B = \Delta[B]/\Delta t = (46-0)/20 =$
$= 2{,}3$ mmol L^{-1} s^{-1}

2. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του Β την περίοδο 20 - 40 s

$\upsilon_B = \Delta[B]/\Delta t = (70-46)/20 =$
$= 1{,}2$ mmol L^{-1} s^{-1}

3. Ρυθμός τμεαβολής της συγκέντρωσης του Β την περίοδο 0 - 40 s

$\upsilon_B = \Delta[B]/\Delta t = (70-0)/40 =$
$= 1{,}75$ mmol L^{-1} s^{-1}



ΣΧΗΜΑ 3.3 Για να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα τη χρονική στιγμή t_1, φέρνουμε την εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο σημείο t_1 και υπολογίζουμε τη κλίση της. Η κλίση της ευθείας αυτής βρίσκεται αν πάρουμε δύο σημεία της Α και Β και υπολογίσουμε το Δc και Δt. Η στιγμιαία ταχύτητα U_{t1} τη χρονική στιγμή t_1 δίνεται από τη σχέση: $U_{t1} = \Delta c/\Delta t$

Παράδειγμα 3.1

Η ταχύτητα σχηματισμού της NH_3 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ είναι 2,5 mol L^{-1} h^{-1}. α) Ποιος είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 στο ίδιο χρονικό διάστημα; β) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης;

ΛΥΣΗ

α) Από της αντίδραση εύκολα υπολογίζουμε ότι:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

$$\frac{3\,\text{mol}}{x} = \frac{2\,\text{mol}}{2{,}5\,\text{mol}} \quad \text{ή} \quad x = 3{,}75\,\text{mol}$$

άρα ο ρυθμός κατανάλωση του H_2 είναι 3,75 mol L^{-1} h^{-1}.

β) Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

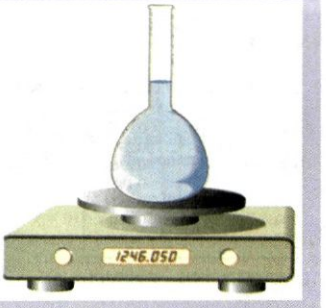
$$v = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\cdot 2{,}5\,\text{mol L}^{-1}\,\text{h}^{-1} = 1{,}25\,\text{mol L}^{-1}\,\text{h}^{-1}$$

Εφαρμογή

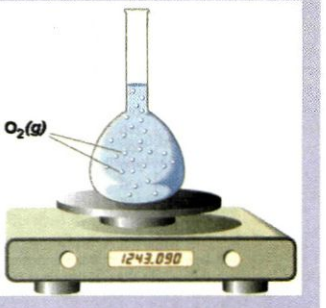
Ο ρυθμός σχηματισμού του HJ, $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ είναι 0,04 mol $L^{-1}s^{-1}$.
α) Ποιος είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 στο ίδιο χρονικό διάστημα;
β) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης;

(α. 0,02 mol L^{-1} s^{-1} β. 0,02 mol L^{-1} s^{-1})

Πειραματικός προσδιορισμός της ταχύτητας της αντίδρασης:
$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
Αυτό γίνεται με μέτρηση της μάζας του ελευθερωμένου O_2 σε συνάρτηση με το χρόνο. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται έμμεσα με μέτρηση της μάζας του αντιδρώντος συστήματος, η οποία μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, λόγω έκλυσης του $O_2(g)$.



α. t = 0 s, m = 1246,050 g



β. t = 60 s, m = 1243,090 g

Παράδειγμα 3.2

Η συγκέντρωση του αιθυλενίου $CH_2 = CH_2$ στην αντίδραση: $2CH_2 = CH_2(g) \rightarrow C_4H_8$ μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου στους 900 K, όπως δείχνει ο ακόλουθος πίνακας:

χρόνος /s	0	10	20	40	60	100
$[C_2H_4]$ / molL^{-1}	0,91	0,65	0,51	0,34	0,28	0,19

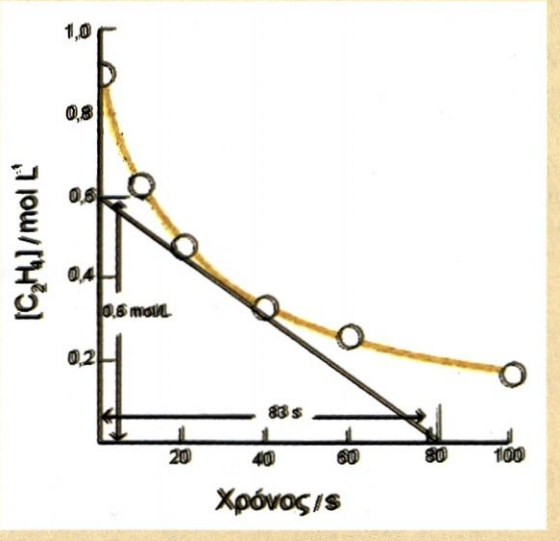
α. Να βρεθεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 20 s.
β. Να βρεθεί η ταχύτητα 30 s μετά την έναρξη των μετρήσεων.

ΛΥΣΗ

α. Για τα πρώτα 20 s εύκολα υπολογίζουμε ότι:

$$\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[CH_2 = CH_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{(0{,}51 - 0{,}91)\,\text{mol L}^{-1}}{20\,\text{s}} = 0{,}01\,\text{mol L}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

β. Σχεδιάζουμε την καμπύλη μεταβολής της συγκεντρώσεως C_2H_4 συναρτήσει του χρόνου



Από την καμπύλη της αντίδρασης υπολογίζουμε την ταχύτητα της αντίδρασης 30s μετά την έναρξη των μετρήσεων

$$\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[CH_2 = CH_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{-0{,}6\,\text{mol L}^{-1}}{83\,\text{s}} = 0{,}00361\,\text{mol L}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

.

Εφαρμογή

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης $2A \rightarrow B + 3\Gamma$ οδήγησε στον παρακάτω πίνακα μετρήσεων:

χρόνος / min	0	2	4	6
c_A / molL^{-1}	6	4	3	2,6

α. Να βρεθεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στα πρώτα 2 min.
β. Να βρεθεί η ταχύτητα 5 min μετά την έναρξη της αντίδρασης .

(α. 2 mol L^{-1} min^{-1})

3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης. Καταλύτες

Όπως ήδη αναφέραμε, η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Είναι προφανές ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν τον αριθμό αυτών των συγκρούσεων, επηρεάζουν και την ταχύτητα της αντίδρασης. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

1. η συγκέντρωση των αντιδρώντων
2. η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον απ΄ τα αντιδρώντα σώματα είναι αέριο
3. η επιφάνεια επαφής των στερεών
4. η θερμοκρασία
5. οι ακτινοβολίες
6. οι καταλύτες.

Συγκέντρωση

Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Είναι προφανές ότι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης προοδευτικά ελαττώνεται, αφού, όσο προχωράει η αντίδραση, ελαττώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Στην επόμενη ενότητα θα δώσουμε ποσοτικά την εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης με τη συγκέντρωση των αντιδρώντων.

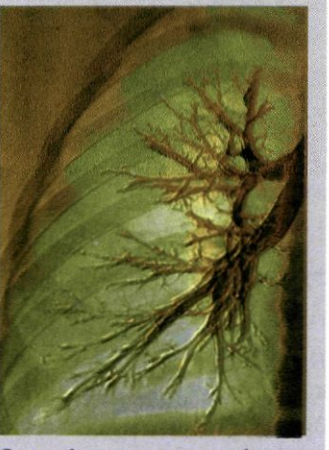
Πίεση

Η πίεση επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, μόνο εφ' όσον μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχουν αέρια. Γενικά αύξηση της πίεσης με ελάττωση του όγκου του δοχείου, προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων (ίδιος αριθμός mol αερίου σε μικρότερο όγκο). Εξάλλου σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των αερίων ($p = cRT$) η τιμή της πίεσης εκφράζει το μέτρο της συγκέντρωσης του αερίου, όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

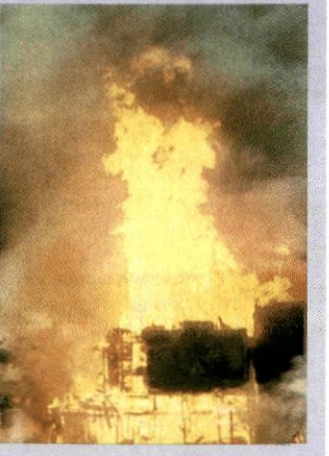
Επιφάνεια επαφής στερεών

Η αύξηση της επιφάνειας επαφής ενός στερεού προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, καθώς μ΄ αυτό τον τρόπο μεγαλώνει ο αριθμός των ενεργών συγκρούσεων των αντιδρώντων. Γι' αυτό φροντίζουμε τα στερεά που συμμετέχουν σε αντιδράσεις να είναι σε λεπτό διαμερισμό, δηλαδή σε σκόνη. Έτσι, εξηγείται γιατί ένα φάρμακό δρα πιο αργά όταν είναι σε μορφή ταμπλέτας, απ' ότι αν είναι σε μορφή σκόνης.

Στα χειρουργεία χρησιμοποιούνται χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να ελαττωθούν οι ταχύτητες μεταβολισμού του ασθενούς.



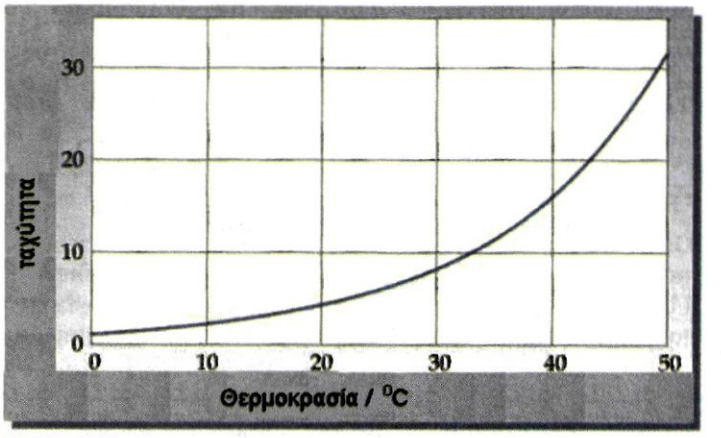
Οι πνεύμονες συγκροτούνται από τις αλλεπάλληλες διακλαδώσεις των βρόγχων, ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής.



Οι πυρκαγιές σε αλευρόμυλους είναι από τις πλέον επικίνδυνες, καθώς τα άλευρα είναι σε μορφή σκόνης και αναφλέγονται με πολύ μεγάλες ταχύτητες.

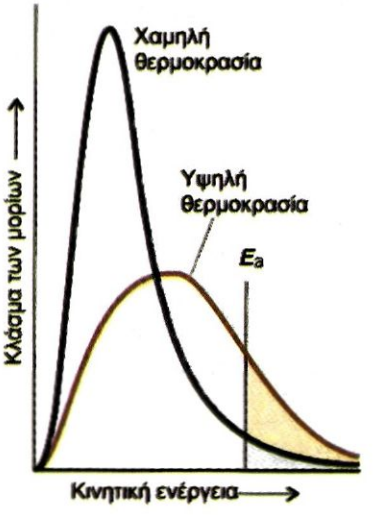
Θερμοκρασία

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης γενικώς, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα, αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 ºC προκαλεί διπλασιασμό στην ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μέσης κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων με συνέπεια να αυξάνει ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

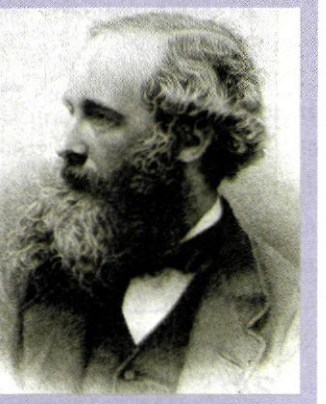


ΣΧΗΜΑ 3.4 Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, ανάλογα με την αντίδραση, από 1,5 έως 4 φορές.

Αν παραστήσουμε γραφικά την κατανομή των μορίων αερίων σε σχέση με την κινητική τους ενέργεια, θα οδηγηθούμε στην παρακάτω γραφική παράσταση (κατανομή Maxwell-Boltzmann).Το εμβαδόν της γραμμοσκιασμένης περιοχής αντιπροσωπεύει τον αριθμό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει, τόσο η καμπύλη κατανομής μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Συνεπώς το εμβαδόν της γραμμοσκιασμένης επιφάνειας, δηλαδή ο αριθμός των μορίων που οδηγούνται σε αντίδραση, αυξάνει.



ΣΧΗΜΑ 3.5 Ενεργειακή κατανομή μορίων σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Το γραμμοσκιασμένο εμβαδόν αντιπροσωπεύει τον αριθμό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης.



Maxwell (1831-1871) Βρετανός φυσικός. Καθηγητής στο King's college του Λονδίνου. Θεωρείται ισάξιος του Νεύτωνα και του Αϊνστάιν, έχοντας την μεγαλύτερη συμβολή το 19° αιώνα στην ανάπτυξη της φυσικής.

Boltzmann(1844-1906) Αυστριακός φυσικός. Καθηγητής σε πολλά πανεπιστήμια της Αυστρίας και Γερμανίας. Πέρα από τη μελέτη της κινητικής θεωρίας των αερίων έθεσε τα θεμέλια της στατιστικής μηχανικής, ερμηνεύοντας το 2° θερμοδυναμικό νόμο. Έχοντας ψυχολογικά προβλήματα έθεσε τέρμα στη ζωή του. Στο μνήμα του έχει χαραχτεί ο θεμελιώδης νόμος της στατιστικής μηχανικής.
Οι Maxwell και Boltzmann συνέλαβαν, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ένας από τον άλλο το νόμο στατιστικής κατανομής ενεργειών των μορίων αερίου. Έτσι, μπόρεσαν να συσχετιστούν οι μακροσκοπικές με τις μικροσκοπικές ιδιότητες της ύλης.

Ακτινοβολίες

Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών. Οι **ακτινοβολίες** στις περιπτώσεις αυτές προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα, με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδράσης, οπότε αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

Καταλύτες

Η ταχύτητα πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ορισμένων ουσιών, οι οποίες τελικά δεν αλλοιώνονται και ονομάζονται καταλύτες. Αυτό βέβαια δεν αποκλείει ότι ο καταλύτης παθαίνει κάποια χημική μεταβολή σε ένα στάδιο της αντίδρασης. Όμως, σε κάποιο άλλο βήμα της αντίδρασης ο καταλύτης ανακτάται. Ο καταλύτης δηλαδή επεμβαίνει στο μηχανισμό της αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνεται, προσφέροντας ένα ευκολότερο δρόμο για την αντίδραση.

➢ *Καταλύτης ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία του σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση.*

Χαρακτηριστικό παράδειγμα καταλυόμενης αντίδρασης είναι η διάσπαση του χλωρικού καλίου με καταλύτη διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2):

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2.$$

➢ *Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, δηλαδή τα αντιδρώντα σώματα, βρίσκονται στην ίδια φάση, η κατάλυση ονομάζεται ομογενής.*

Π.χ. οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα με καταλύτη $H_2O(g)$.

$$CO(g) + 1/2\,O_2(g) \xrightarrow{H_2O(g)} CO_2(g)$$

➢ *Η κατάλυση ονομάζεται ετερογενής όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο καταλύτης.*

Παράδειγμα είναι η σύνθεση της αμμωνίας (NH_3) παρουσία σιδήρου (Fe)

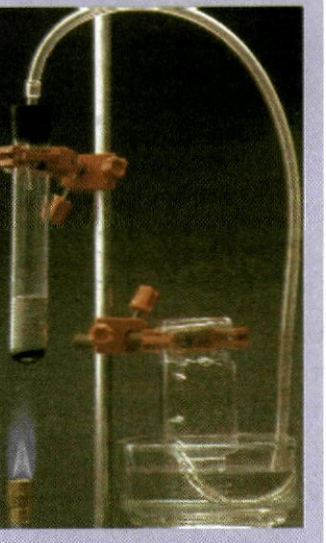
$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe} 2NH_3(g)$$

Υπάρχει περίπτωση ***ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης να δρα ως καταλύτης*** αυτής της αντίδρασης. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται ***αυτοκατάλυση.*** Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση του οξαλικού οξέος $(COOH)_2$ με υπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$ παρουσία θεϊκού οξέος.

$$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Στην παραπάνω αντίδραση, ο αποχρωματισμός του διαλύματος γίνεται στην αρχή πολύ αργά (το MnO_4^- είναι ροδόχρωμο). Μόλις όμως σχηματιστεί το Mn^{2+}, που δρα ως καταλύτης, ο αποχρωματισμός επιταχύνεται. Αυτό μπορούμε να το δούμε και διαγραμματικά, παρακολουθώντας τη συγκέντρωση του MnO_4^- σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στην αρχή η συγκέντρωση του MnO_4^- είναι σχεδόν

• Θεωρητικά, θα περίμενε κανείς ότι οι καταλύτες ασκούν επ' άπειρον τη δράση τους αφού δεν καταναλώνονται και ο ρόλος τους είναι απλώς εκείνος του μεσάζοντα. Στην πράξη όμως συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις που βαθμιαία τον αδρανοποιούν .

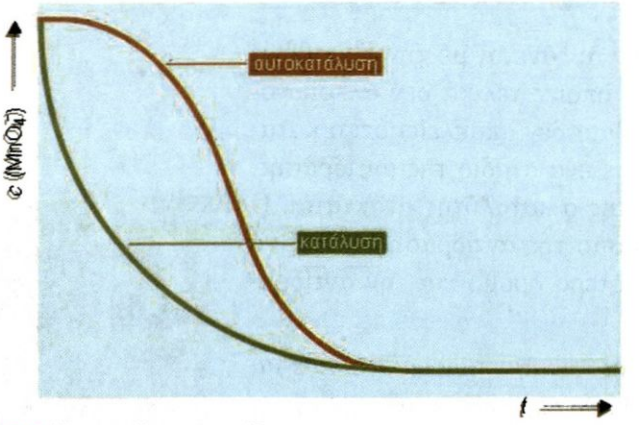


Η διάσπαση του $KClO_3$ καταλύεται με MnO_2 (το μαύρο στερεό που διακρίνεται στο δοκιμαστικό σωλήνα είναι το MnO_2)

• Φάση: τμήμα της ύλης ομογενές που διαχωρίζεται από τα άλλα συστατικά του συστήματος με σαφή όρια.

• Δε χρειάζεται να απομνημονεύσετε την αντίδραση αυτοκατάλυσης, τη λογική αυτής της αντίδρασης θα μάθετε αργότερα.

σταθερή. Μόλις όμως σχηματιστεί μια ποσότητα Mn^{2+}, το φαινόμενο επιταχύνεται και εκδηλώνεται με την απότομη πτώση της συγκέντρωσης του MnO_4^-. Για συγκριτικούς λόγους παραθέτουμε την ίδια καμπύλη παρουσία Mn^{2+}, όταν δηλαδή έχουμε προσθέσει καταλύτη εξ αρχής. Εδώ, η επιτάχυνση της αντίδρασης γίνεται από την πρώτη στιγμή, όπως δείχνει η απότομη μεταβολή της συγκέντρωσης του MnO_4^-.



ΣΧΗΜΑ 3.6 Η καμπύλη της αντίδρασης στην κατάλυση και στην αυτοκατάλυση, με βάση την αντίδραση οξείδωσης του οξαλικού οξέος με υπερμαγγανικό κάλιο

Άλλο παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση ενός σιδερένιου αντικειμένου, η οποία επιταχύνεται από το ίδιο το προϊόν της, δηλαδή, τη σκουριά ($Fe_2O_3.xH_2O$) και που τελικά οδηγεί στην πλήρη μετατροπή του μετάλλου σε οξείδιο (διάβρωση), αν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα προστασίας.

Τέλος, η δράση των καταλυτών μπορεί να ανασταλεί από την παρουσία ορισμένων ουσιών, οι οποίες είναι γνωστές ως ***δηλητήρια*** καταλυτών. Τέτοια δράση δείχνουν το HCN, το H_2S και ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο Pb και ο Hg.

Ένζυμα ή βιοκαταλύτες

Τα ένζυμα είναι ουσίες πολύπλοκης δομής που δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις (στους ζώντες οργανισμούς). Π.χ. η πτυαλίνη είναι ένζυμο που υπάρχει στο σάλιο και επιταχύνει τη μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρο. Πολλά ένζυμα βρίσκουν σήμερα εφαρμογή στη βιομηχανική παραγωγή διαφόρων προϊόντων, όπως π.χ. αντιβιοτικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενζυματικής δράσης με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον αποτελεί η αλκοολική ζύμωση:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ζυμάση}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που έχουν τα ένζυμα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες είναι:

- Πολύπλοκη δομή. Τα περισσότερα είναι πρωτεϊνικής φύσης, με σχετικές μοριακές μάζες, M_r, που κυμαίνονται συνήθως από 10^5 έως 10^6.

Οι καταλύτες αυτοκινήτου ή καταλυτικοί μετατροπείς επιταχύνουν την καύση του CO και άκαυστων υδρογονανθράκων με τη βοήθεια π.χ. Pt (λευκόχρυσου) ή Pd (παλλαδίου) και την αναγωγή οξειδίων του αζώτου π.χ. με Rh (ρόδιο). Οι καταλύτες αυτοί δηλητηριάζονται με μόλυβδο.

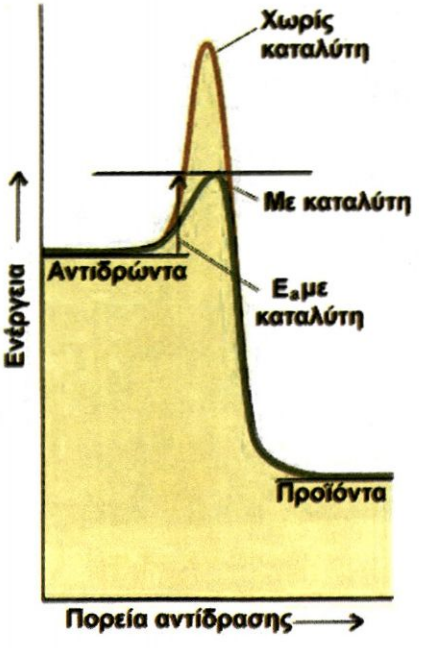
• Στις αμφίδρομες αντιδράσεις, για τις οποίες θα μιλήσουμε αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο, ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και προς τις δύο κατευθύνσεις.

- πολύ εξειδικευμένη δράση. Ορισμένα ένζυμα έχουν απόλυτη εξειδίκευση (σχέση κλειδί-κλειδαριά).
- η δράση τους επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την τιμή του pH. Τα πρωτεϊνικής φύσης ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50 °C.
- Τα ένζυμα είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τους μη βιοχημικούς καταλύτες

Ερμηνεία της δράσης του καταλύτη

Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, καθώς δημιουργεί μια νέα πορεία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, που έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7. Κατ' αυτό τον τρόπο στην ίδια θερμοκρασία περισσότερα μόρια μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης. Έτσι, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων γίνεται μεγαλύτερος και συνεπώς η ταχύτητα αυξάνεται.

Να παρατηρήσουμε ότι, αν μια αντίδραση γίνει παρουσία ουσίας που δημιουργεί νέα πορεία μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης από αυτή που δίνει η αντίδραση χωρίς καταλύτη, τότε το σύστημα δεν ακολουθεί αυτή την πορεία, αλλά τη «συντομότερη», χωρίς τον καταλύτη. Με τη λογική αυτή, δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.



ΣΧΗΜΑ 3.7 Ο καταλύτης βρίσκει ένα πιο εύκολο μονοπάτι για την αντίδραση, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης E_a.

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών, όπως :

1. η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και
2 η θεωρία της προσρόφησης.

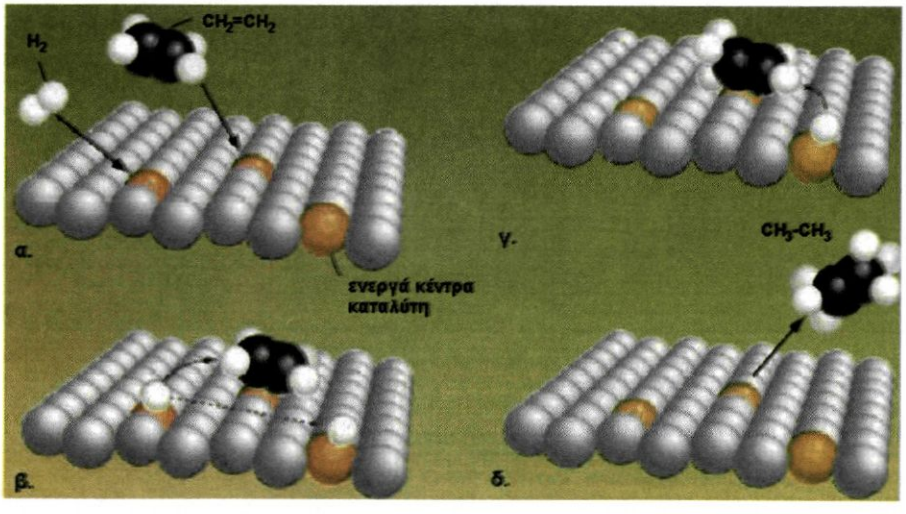
Καθεμιά απ' αυτές ερμηνεύει ικανοποιητικά ορισμένες περιπτώσεις κατάλυσης.

• Η διαδικασία επιλογής των βέλτιστων καταλυτών για μια συγκεκριμένη αντίδραση δεν έχει σημειώσει αξιόλογη πρόοδο, μετά από τόσα χρόνια. Οι ερευνητές εξακολουθούν να δοκιμάζουν διάφορους συνδυασμούς μετάλλων και οξειδίων τους με εμπειρικό τρόπο. Αμέτρητα πειράματα με διαφορετικές συνθήκες κάθε φορά, πρέπει να εκτελεστούν με σχολαστική ακρίβεια. Η ανεύρεση του άριστου καταλύτη είναι μια διαδικασία χωρίς τέλος, αφού πάντα υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης για την αύξηση της παραγωγής. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη βιομηχανία, όπου το προϊόν παράγεται κατά χιλιάδες τόνους ετησίως. Είναι ευνόητο ότι η ακριβής σύσταση καθώς και ο τρόπος παρασκευής κάθε βιομηχανικού καταλύτη αποτελούν εφτασφράγιστα μυστικά, γνωστά σε ελάχιστα πρόσωπα. Αντίθετα στις εργαστηριακές συνθέσεις, όπου δεν διακυβεύονται οικονομικά συμφέροντα, οι ερευνητές αποκαλύπτουν ευχαρίστως την παραμικρή λεπτομέρεια.

(Α.Γ.Βάρβογλη: "η κρυφή γοητεία της χημείας")

Σύμφωνα με τη ***θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων***, η αντίδραση:
A+B → AB (αργή αντίδραση) ακολουθεί ένα μηχανισμό δύο βημάτων (σταδίων):
A+K→ AK (γρήγορη αντίδραση) και
AK+B→ AB+K (γρήγορη αντίδραση)
όπου, K είναι ο καταλύτης. Παρατηρούμε δηλαδή ότι ο καταλύτης καταναλώνεται στο πρώτο στάδιο για να σχηματίσει ένα ενδιάμεσο προϊόν και αναγεννάται στο δεύτερο. Συνεπώς, μόνο μια μικρή ποσότητα καταλύτη είναι απαραίτητη για τη δράση αυτή.

Η ***θεωρία της προσρόφησης*** μπορεί να ερμηνεύσει με ικανοποιητικό τρόπο την ετερογενή κατάλυση. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τα αντιδρώντα μόρια (αέρια ή υγρά) προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, οποίος είναι σε λεπτόκοκκο ή σπογγώδη μορφή. Κάτω από της συνθήκες αυτές οι δεσμοί των μορίων εξασθενίζουν ή ακόμα διασπώνται, οπότε υποβοηθείται η αντίδραση (βλέπε σχήμα 3.8). Να παρατηρήσουμε ότι η καταλυτική δράση δεν εκτείνεται σε όλα τα σημεία του καταλύτη, αλλά σε ένα σχετικά πολύ μικρό αριθμό σημείων, που ονομάζονται ενεργά κέντρα του καταλύτη.



ΣΧΗΜΑ 3.8 Ερμηνεία της καταλυτικής δράσης του Ni στην αντίδραση
$C_2H_4(g) + H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)} C_2H_6(g)$ με βάση τη θεωρία της προσρόφησης:
α. τα αέρια αντιδρώντα προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη
β. σπάνε οι δεσμοί των μορίων των αντιδρώντων π.χ. H - H
γ. σχηματίζονται οι δεσμοί των προϊόντων π.χ. C-H
δ. τα αέρια προϊόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Εφαρμογές καταλυτών

1.**Χημική Βιομηχανία**. Οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες στηρίζονται σε καταλυτικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα η σύνθεση της αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο γίνεται καταλυτικά με Fe:

$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe} 2NH_3(g)$.

2. Βιοχημεία. Μέρα με τη μέρα διαπιστώνεται η μεγάλη σημασία των βιοκαταλυτών ή ενζύμων στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ζώα και τα φυτά (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).

• Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου πραγματοποιείται υπό σχετικά χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσία των καταλυτών Ziegler και Natta / $TiCl_4$,+ $Al(C_2H_5)_3$). Απουσία των καταλυτών αυτών απαιτούνται συνθήκες 200 ºC και 100 atm. Κάτω από τις συνθήκες αυτές το βιομηχανικό κόστος παραγωγής του πολυμερούς ανεβαίνει πολύ. Για την ανακάλυψη τους αυτή οι Ziegler και Natta τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Χημείας το 1963.

3.3 Νόμος ταχύτητας - Μηχανισμός αντίδρασης

Οι αντιδράσεις μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες τις ***απλές ή στοιχειώδεις,*** που πραγματοποιούνται σ' ένα στάδιο και τις ***πολύπλοκες,*** που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια. Στην δεύτερη περίπτωση, το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ βρίσκεται ***πειραματικά:***

$$\upsilon = k\,[A]^{\chi}\,[B]^{\psi} \quad \text{νόμος ταχύτητας}$$

όπου,

k: είναι η ***σταθερά ταχύτητας***, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 mol L^{-1}.

[A], [B]: οι συγκεντρώσεις των A και B σε mol L^{-1}.

χ, ψ: αριθμοί που προκύπτουν πειραματικά.

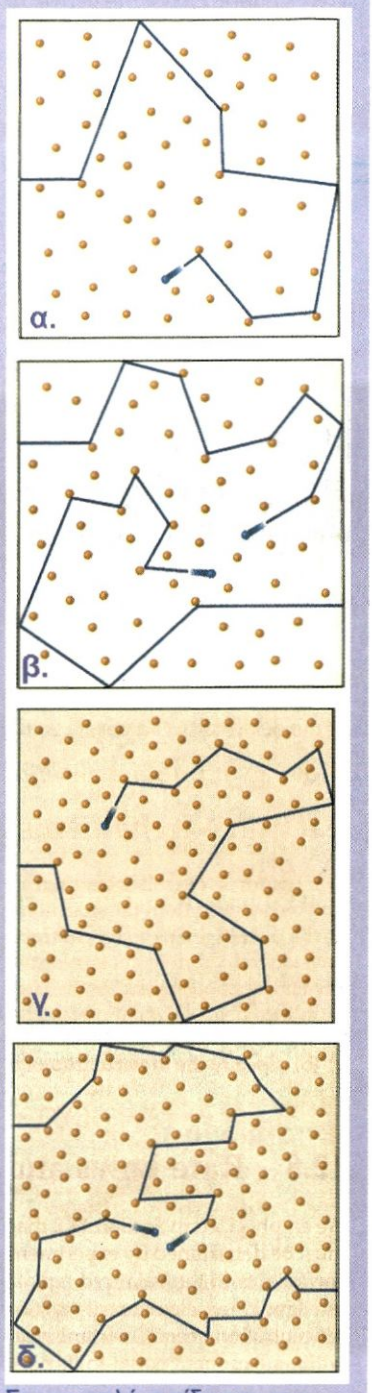
Η αντίδραση χαρακτηρίζεται ***χ τάξης ως προς A*** και ***ψ τάξης ως προς B***, ενώ η **ολική τάξη** της αντίδρασης είναι $\chi + \psi$. Σε περίπτωση που οι εκθέτες χ, ψ ταυτίζονται με τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης α και β, δηλαδή $\chi = \alpha$ και $\psi = \beta$, τότε η αντίδραση πραγματοποιείται με τον απλό μηχανισμό που περιγράφει η χημική εξίσωση. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή $\chi \neq \alpha$ ή $\psi \neq \beta$, τότε η αντίδραση δεν είναι απλή δηλαδή πραγματοποιείται σε περισσότερα στάδια.

Να παρατηρήσουμε επίσης ότι:

1. Τα στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας.Αυτό συμβαίνει γιατί τα στερεά αντιδρούν μόνο επιφανειακά και επομένως η ταχύτητα εξαρτάται απ΄ το εμβαδόν της επιφάνειας τους και όχι από τη συνολική μάζα τους. Π.χ. στην καύση τού άνθρακα $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ ο νόμος της ταχύτητας είναι $\upsilon = k[O_2]$.
2. Οι μονάδες σταθεράς ταχύτητας ποικίλλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. π.χ. σε μια αντίδραση $1^{ης}$ τάξης οι μονάδες του k είναι s^{-1}.
3. Οι εκθέτες, χ ,ψ παίρνουν συνήθως τιμές: 0, 1, 2, 3, χωρίς όμως να αποκλείονται οι κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί,και ισχύουν μόνο για τις πειραματικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες έγινε ο προσδιορισμός τους.

Η μελέτη της χημικής κινητικής μια αντίδρασης περιλαμβάνει την εξής διαδικασία:

Βρίσκουμε πειραματικά το νόμο της ταχύτητας και από τη μορφή του συμπεραίνουμε αν η αντίδραση είναι απλή ή πολύπλοκη. Στη δεύτερη περίπτωση, αν δηλαδή η αντίδραση έχει πολύπλοκο μηχανισμό, προτείνουμε ενδιάμεσες στοιχειώδεις αντιδράσεις, δηλαδή προτείνουμε μηχανισμό αντιδράσεων που να είναι συμβατός με το νόμο της ταχύτητας που πειραματικά προσδιορίσαμε. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η



Σε μια απλή αντίδραση της μορφής: **A + B → AB**

α. Η συχνότητα των συγκρούσεων των A και B είναι ανάλογος της C_B.

β. Διπλασιάζοντας τη C_A (2 μπλε μόρια) η συχνότητα των συγκρούσεων διπλασιάζεται.

γ. Διπλασιάζοντας τη C_B σε σχέση με αυτή τού δοχείου (α) η συχνότητα των συγκρούσεων διπλασιάζεται.

δ. Διπλασιάζοντας τη C_A και C_B η συχνότητα των συγκρούσεων τετραπλασιάζεται.

στοιχειώδης αντίδραση που έχει τη μικρότερη ταχύτητα, που έχει δηλαδή τη μεγαλύτερη διάρκεια, καθορίζει το νόμο της ταχύτητας.

Έστω για παράδειγμα η αντίδραση $A + 2B \rightarrow \Gamma + 2\Delta$ για την οποία προσδιορίστηκε πειραματικά ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς Α και πρώτης τάξεως ως προς Β, δηλαδή ο νόμος της ταχύτητας είναι: $\upsilon = k\,[A]\,[B]$

Η αντίδραση δηλαδή δεν ακολουθεί τον απλό μηχανισμό, που περιγράφει η χημική της εξίσωση. Ο προτεινόμενος μηχανισμός στην περίπτωση αυτή μπορεί να είναι ο ακόλουθος:

$A+B \rightarrow AB$ (αργή αντίδραση)

$B+AB \rightarrow \Gamma + 2\Delta$ (γρήγορη αντίδραση)

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη ταχύτητα, για τη συνολική αντίδραση καθορίζεται από το βραδύ στάδιο. Δηλαδή, $\upsilon = k\,[A]\,[B]$.

Παράδειγμα 3.3

Δίνονται οι αντιδράσεις:

α. $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ με $\upsilon = k[N_2O_4]$

β. $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$ με $\upsilon = k\,[NO]^2\,[H_2]$

Ποια είναι η τάξη κάθε αντίδρασης και να προτείνετε μηχανισμό σε κάθε περίπτωση.

ΛΥΣΗ

α. Η αντίδραση είναι 1ης τάξεως και είναι απλή

β. Η αντίδραση είναι τρίτης τάξης, δεν είναι απλή και τα πιθανά ενδιάμεσα στάδιά της είναι:

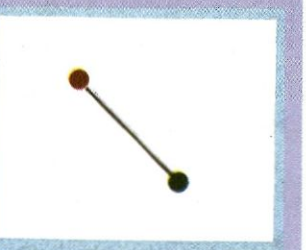
$2\,NO(g) + H_2(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O_2(g)$ αργή

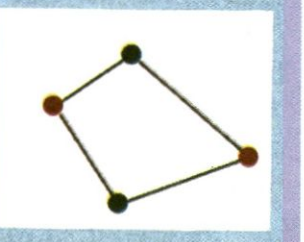
$H_2O_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$ γρήγορη

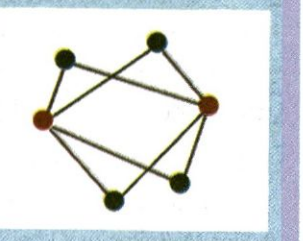
Εφαρμογή

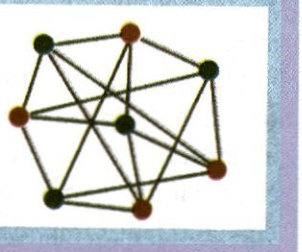
Από πειράματα διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης: $A+3B \rightarrow \Gamma$ ακολουθεί τον νόμο: $\upsilon = k\,[A]\,[B]^2$

Με βάση τα δεδομένα αυτά τι συμπέρασμα προκύπτει; Να δώσετε ένα πιθανό μηχανισμό για την αντίδραση.









Αν μια αντίδραση ακολουθεί το παραπάνω σχήμα ενεργών συγκρούσεων, τι συμπέρασμα βγάζετε ως προς την τάξη της αντίδρασης;

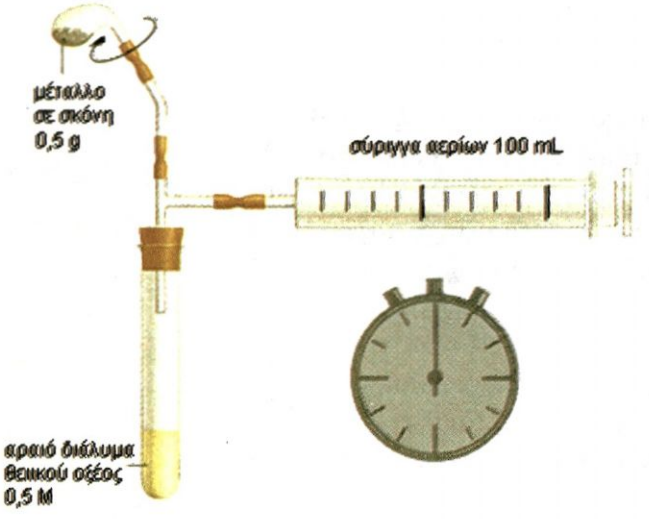
3.4 Ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης

Κλείνοντας το κεφάλαιο, θα πρέπει για άλλη μια φορά να τονίσουμε τη σημασία που έχει το πείραμα στη μελέτη της χημικής κινητικής. Έτσι, αντί επιλόγου, παραθέτουμε ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης, προσπαθώντας να αξιοποιήσουμε πολλά από τα στοιχεία που αναπτύξαμε στο παρόν κεφάλαιο.

Το πείραμα που θα μελετήσουμε στηρίζεται στην αντίδραση διαφόρων μετάλλων π.χ. Zn, Mg, Fe και Mn με αραιό H_2SO_4. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα περιγράφονται με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:

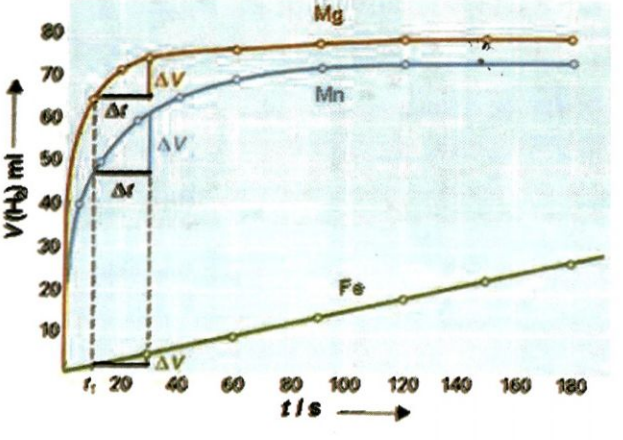
$Zn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$
$Fe(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2(g)$
$Mn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + H_2(g)$
$Mg(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g)$

Η κινητική μελέτη των παραπάνω αντιδράσεων μπορεί να βασιστεί στη μέτρηση του όγκου του H_2 που ελευθερώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, κάνοντας χρήση της παρακάτω διάταξης:

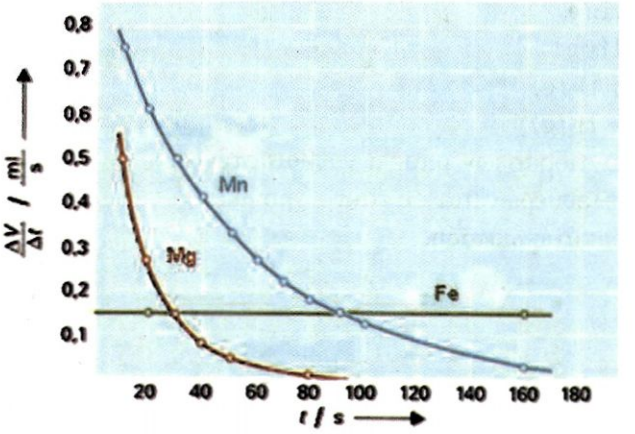


ΣΧΗΜΑ 3.9 Πειραματική διάταξη για την κινητική μελέτη της αντίδρασης $M + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2\uparrow$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων V - t (καμπύλες αντίδρασης). Να σημειωθεί, ότι σε κάθε κουκκίδα αντιστοιχεί μια πειραματική μέτρηση. Με βάση τις καμπύλες και με τον τρόπο που υποδείξαμε στην ενότητα 1.1 (σχήμα 3.3) μπορούμε να προσδιορίσουμε την ταχύτητα των αντιδράσεων σε διαφόρους χρόνους, $\Delta V/\Delta t - t$.



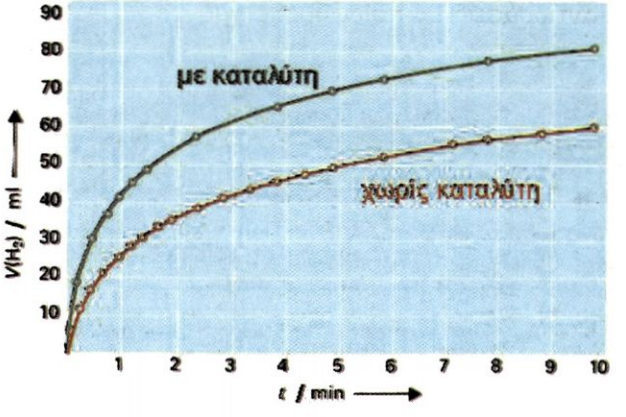
ΣΧΗΜΑ 3.10 Καμπύλες αντίδρασης ($V - t$).



ΣΧΗΜΑ 3.11 Ταχύτητα αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο ($\Delta V/\Delta t - t$).

Να παρατηρήσουμε ότι τη μέγιστη ταχύτητα την περίοδο t_1-30 s έχει το Mn, ακολουθεί το Mg και τελευταίος έρχεται ο Fe, ο οποίος παρουσιάζει αξιοσημείωτη σταθερότητα (βλέπε σχήματα 3.10 και 3.11). Το παραπάνω πείραμα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του μετάλλου. Θα μπορούσαμε να συνεχίσουμε το πείραμα μελετώντας αυτή τη φορά τη παράμετρο «επιφάνεια επαφής», προσδιορίζοντας την καμπύλη της αντίδρασης ενός μετάλλου, π.χ. Mn με διαφορετικού μεγέθους κόκκους (κρατώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές). Ανάλογα, μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης, του καταλύτη κλπ.

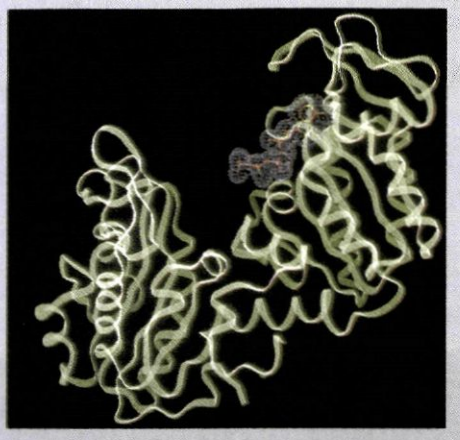
Για παράδειγμα, η μελέτη της επίδρασης του καταλύτη στην αντίδραση: $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$
οδηγεί στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.12 Επίδραση καταλύτη (Cu) στην αντίδραση $Zn(s) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

Τέλος, να παρατηρήσουμε, ότι η πειραματική μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στη ταχύτητα οδηγεί στον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης και έτσι ανοίγει ο δρόμος για τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης.

Γνωρίζεις ότι.....



Απεικόνιση μέσω υπολογιστή της δομής ενός ενζύμου του οποίου παρουσιάζεται η ανθρακική αλυσίδα σαν πράσινη κορδέλα, ενώ η ενεργή μορφή του υποστρώματος παρουσιάζεται με το ιώδες χρώμα.

Η παρουσία ενζύμων στον οργανισμό μας- επιπτώσεις από την απουσία ορισμένων-δηλητήρια

Είναι γνωστό ότι ο ανθρώπινος οργανισμός συντηρεί ένα εξαιρετικά πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές πρέπει να γίνονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια ταχύτητας, ώστε να διατηρηθεί η ζωή. Το ρόλο αυτό, της ρύθμισης της ταχύτητας, αναλαμβάνουν τα ένζυμα. Ποια είναι όμως τα βασικά χαρακτηριστικά ενός ενζύμου;

1. Έχουν τις βασικές ιδιότητες ενός καταλύτη, δηλαδή επιταχύνουν την αντίδραση με ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης.
2. Τα ένζυμα είναι περισσότερα αποτελεσματικά από τους συνηθισμένους καταλύτες, επιταχύνοντας την αντίδραση 10^6 έως 10^8 φορές.
3. Τα περισσότερα ένζυμα είναι μεγαλομόρια πρωτεϊνικής φύσης με σχετικές μοριακές μάζες που κυμαίνονται μεταξύ 10.000 και ενός εκατομμυρίου.
4. Έχουν εξαιρετικά εκλεκτική δράση.
5. Η καταλυτική τους δράση επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, συνήθως απενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50 °C.
6. Η δράση τους εξαρτάται από την τιμή του pH.
7. Η πλέον διαδεδομένη θεωρία που ερμηνεύει το μηχανισμό δράσης ενός ενζύμου, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, και είναι γνωστή ως η θεωρία "κλειδί-κλειδαριά". Το υπόστρωμα (substrate), δηλαδή η ουσία που καταλύεται ενώνεται με την ενεργό περιοχή του ενζύμου (active site), με διαμοριακούς δεσμούς Van der Waals. Το υπόστρωμα, δηλαδή, παίζει το ρόλο του κλειδιού και το ένζυμο της κλειδαριάς. Το υπόστρωμα ενεργοποιείται μόλις κολλήσει στο ένζυμο και έτσι η αντίδραση επιταχύνεται. Τα προϊόντα της αντίδρασης στη συνέχεια ξεκολλάνε από το ένζυμο και το φαινόμενο συνεχίζεται με άλλα μόρια υποστρώματος.

Η θεωρία «κλειδί- κλειδαριά» βρίσκει εφαρμογή στην περίπτωση ενός παραγώγου της θυροξίνης, που είναι ορμόνη του θυροειδούς (πορτοκαλί χρώμα), που ενώνεται με την ενεργή περιοχή της πρωτεΐνης πριαλβουμίνης (μπλε χρώμα). Κατ' αυτό τον τρόπο η θυροξίνη μεταφέρεται στο αίμα.(απεικόνιση μέσω υπολογιστή)

Κατ' αυτό τον τρόπο καταλύονται πολλές από τις λειτουργίες του ανθρώπου, όπως η πέψη, η αναπνοή, η σύνθεση νέων κυττάρων κλπ. Χιλιάδες ενζύμων είναι γνωστά σήμερα και καθένα απ' αυτά επιτελεί μια συγκεκριμένη δράση.

Ένζυμα και ασθένειες

Ορισμένες ασθένειες προκαλούνται από την έλλειψη ή τη μεγάλη συγκέντρωση ορισμένων ενζύμων στον οργανισμό μας. Παράδειγμα φέρνουμε την περίπτωση της ασθένειας φαινυλοκετονουρίας η οποία είναι μια ασθένεια που προκαλείται από την έλλειψη του ενζύμου φαινυλαλανίνη υδροξυλάση (ένζυμο που καταλύει τη διάσπαση της φαινυλαλανίνης). Έτσι. το αμινοξύ φαινυλαλανίνη δεν μπορεί να οξειδωθεί και ένα μέρος του συσσωρεύεται στον εγκέφαλο, προκαλώντας διανοητική καθυστέρηση. Άλλο παράδειγμα είναι ο αλφισμός, ασθένεια που οφείλεται στην έλλειψη του ενζύμου τυροσινάση, που καταλύει το σχηματισμό χρωστικής των μαλλιών και των ματιών.

Ένζυμα και θεραπεία

Τα ένζυμα παίζουν σημαντικότατο ρόλο στη θεραπεία ορισμένων ασθενειών, όπως το ένζυμο ***θρομβίνη*** για την επούλωση πληγών. Επίσης το ένζυμο ***λυσοζύμη***, που βρίσκεται στα δάκρυα των ματιών μας, καταλύει τη διάσπαση ορισμένων βακτηριδίων. Άλλο παράδειγμα είναι το ένζυμο στρεπτοκινάση, που καταλύει τη διάσπαση θρόμβων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση καρδιοπαθειών.

Ένζυμα και δηλητηριάσεις

Η ενεργή δράση των ενζύμων καταστρέφεται από ορισμένες ουσίες που ενώνονται δεσμικά με τα ενεργά κέντρα των ενζύμων και τα απενεργοποιούν. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται παρεμποδιστές ή αναστολείς. Πολλές ουσίες οφείλουν τη δηλητηριώδη δράση τους στο γεγονός ότι δρουν σαν παρεμποδιστές της ενζυματικής δράσης. Αν μάλιστα λάβει κανείς υπ' όψιν του ότι τα ένζυμα βρίσκονται στον οργανισμό μας σε εξαιρετικά μικρές ποσότητες, αντιλαμβάνεται γιατί ορισμένα δηλητήρια προκαλούν το θάνατο ακόμα και σε ελάχιστες ποσότητες. Η φοβερή δηλητηριώδης δράση π.χ. του υδροκυανίου αποδίδεται στο γεγονός ότι απενεργοποιεί τη δράση ορισμένων ενζύμων, σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα των ενζύμων. Επίσης η δηλητηριώδης δράση ορισμένων τοξικών μεταλλικών ιόντων όπως του μολύβδου και του υδραργύρου, πιστεύεται ότι οφείλεται στην απενεργοποίηση που προκαλούν στα ενεργά κέντρα ενζύμων.

Ανακεφαλαίωση

1. Η χημική κινητική μελετά την ταχύτητα, τους παράγοντες που την επηρεάζουν και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων.

2. Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να συγκρουστούν αποτελεσματικά. Η ελάχιστη τιμή ενέργειας που απαιτείται να έχουν τα μόρια για να συγκρουστούν αποτελεσματικά ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης, E_a.

3. Ταχύτητα αντίδρασης, u, είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από αντιδρώντα ή τα προϊόντα, Δc, στην αντίστοιχη μεταβολή του χρόνου, Δt. Δηλαδή,

$$u = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

4. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης είναι: α. επιφάνεια επαφής των στερεών, β. η συγκέντρωση των αντιδρώντων, γ. η θερμοκρασία, δ. η πίεση (εφόσον ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι αέριο), ε. οι ακτινοβολίες, στ. οι καταλύτες.

5. Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, γιατί δημιουργεί μια νέα πορεία, που έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

6. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης της γενικής μορφής: $\alpha A + \beta B + \gamma \Gamma \rightarrow$ προϊόντα

   δίνεται από τη σχέση $\upsilon = k[A]^x[B]^\psi[\Gamma]^\omega$, όπου x,ψ,ω αριθμοί που προσδιορίζονται πειραματικά.

7. Στην ειδική περίπτωση όπου x=α, ψ=β και ω=γ η αντίδραση χαρακτηρίζεται απλή, σε κάθε άλλη περίπτωση η αντίδραση είναι πολύπλοκη και κρύβει ενδιάμεσα στάδια.

8. Τάξη αντίδρασης ονομάζεται το άθροισμα x+ψ+ω.

9. Η σταθερά k ονομάζεται σταθερά ταχύτητας και ισούται αριθμητικά με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 mol L^{-1}.

Λέξεις – κλειδιά

Στοιχειώδεις αντιδράσεις

Μηχανισμός αντίδρασης

Θεωρία συγκρούσεων

Ενέργεια ενεργοποίησης

Ενεργοποιημένο σύμπλοκο

Ταχύτητα αντίδρασης

Καμπύλη αντίδρασης

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα

Καταλύτες

Αυτοκατάλυση

Ένζυμα

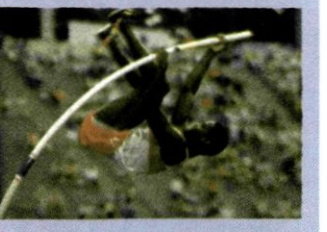
Νόμος ταχύτητας

Σταθερά ταχύτητας

Τάξη αντίδρασης

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης



1. Με τι ασχολείται η χημική κινητική;
2. Τι λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης;
3. Τι είναι ενεργοποιημένο σύμπλοκο;
4. Πώς ορίζεται η μέση ταχύτητας μιας αντίδρασης;
5. Πώς ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα μιας αντίδρασης;
6. Τι είναι καμπύλη αντίδρασης;
7. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης;
8. Πώς μεταβάλλεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης αν αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων;
9. Σε ποιες αντιδράσεις η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα αντίδρασης;
10. Πώς επιδρά η αύξηση της επιφάνειας στερεού αντιδρώντος στην ταχύτητα της αντίδρασης
11. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία των αντιδρώντων τι μεταβολή παρατηρείται στην ταχύτητα της αντίδρασης;
12. Τι ονομάζεται καταλύτης;
13. Τι ονομάζεται ομογενής κατάλυση και τι ετερογενής κατάλυση; Αναφέρατε ένα παράδειγμα σε κάθε περίπτωση.
14. Τι ονομάζεται αυτοκατάλυση; Δώστε ένα παράδειγμα.
15. Τι είναι ένζυμα ή βιοκαταλύτες και ποια είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ενζύμων σε σχέση με τους άλλους καταλύτες;
16. Ποιες είναι οι σημαντικότερες θεωρίες κατάλυσης;
17. Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας;
18. Τι είναι σταθερά ταχύτητας;
19. Τι είναι απλή αντίδραση και τι πολύπλοκη;
20. Τι είναι τάξη μιας αντίδρασης;
21. Τι είναι μηχανισμός αντίδρασης και ποιο στάδιο αυτής καθορίζει το νόμο της ταχύτητας;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Ταχύτητα Αντίδρασης

22. Πώς ορίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης

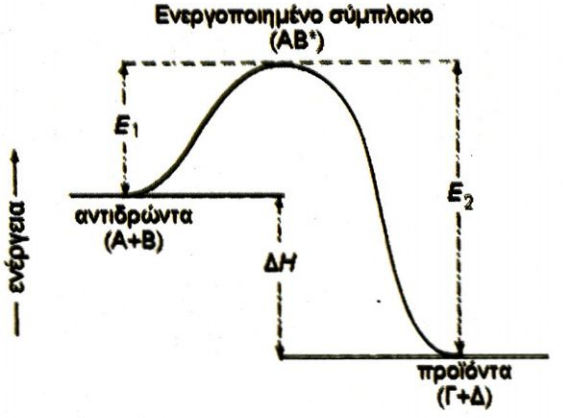
$$A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta;$$

23. Με τι μονάδες μετράμε συνήθως την ταχύτητα αντίδρασης;

mol L^{-1} s^{-1}

24. Τι ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης;

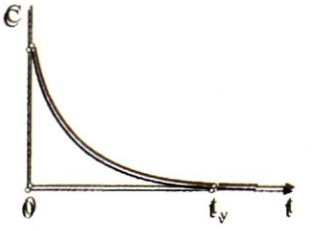
25. Το ακόλουθο σχήμα δείχνει τη μεταβολή στην ενέργεια αντιδρώντων και προϊόντων για την εξώθερμη αντίδραση: $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$
Ποια είναι η ενέργεια ενεργοποίησης αυτής της αντίδρασης και ποια της αντίστροφης αντίδρασης $\Gamma + \Delta \longrightarrow A + B$;

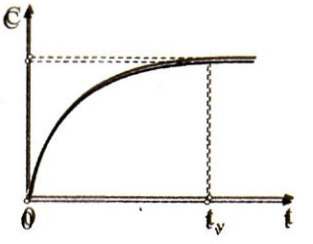


26. Να συμπληρωθούν τα κενά στις προτάσεις:
(α) Η καμπύλη της αντίδρασης δείχνει πως ..... η συγκέντρωση ενός από τα ..... ή .....σε συνάρτηση με το του χρόνο
(β) Το ενδιάμεσο προϊόν της σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων ..... την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται ..... σύμπλοκο.
(γ) Η ταχύτητα σχηματισμού (ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης) του HI στην αντίδραση $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ είναι ..... από την ταχύτητα (ρυθμό) κατανάλωσης του H_2 και αυτή είναι ..... με την ταχύτητα (ρυθμό) κατανάλωσης του I_2.

* **27.** Δίνονται οι καμπύλες μεταβολής των συγκεντρώσεων των συστατικών της χημικής αντίδρασης $A \rightarrow B$ συναρτήσει του χρόνου.
(i) Ποια καμπύλη αντιστοιχεί σε κάθε συστατικό της αντίδρασης; Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης μετά τη χρονική στιγμή t_v, Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

(ii) Σε διάγραμμα *c-t* να σχεδιαστούν ποιοτικά (χωρίς τη χρήση αριθμητικών δεδομένων) οι καμπύλες αντίδρασης για το αντιδρών συστατικό της αντίδρασης A→ B όταν αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες T_1 και T_2, όπου $T_1<T_2$. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.





i. $\upsilon = 0$

28. Πώς ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα της ομογενούς αντίδρασης;

$$2A(g) + 3B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$$

*** 29.** Δίνεται η μονόδρομη αντίδραση

Στην αρχή έχουμε ισομοριακές ποσότητες Α και Β και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία.

$$2A(g) + 3B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$$

Ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές (σημειώστε Σ) και ποιες είναι λανθασμένες (σημειώστε Λ);

(α) Η συγκέντρωση του Β αυξάνεται καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

(β) Η συγκέντρωση του Γ αυξάνεται καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

(γ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Α μηδενίζεται

(δ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Β μηδενίζεται

(ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση παραμένει σταθερή

30. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του N_2 είναι υ_1 και ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της NH_3 είναι υ_2. Ο λόγος $\upsilon_1:\upsilon_2$ είναι ίσος με:

(α) 1 (β) 2 (γ) 3 (δ) 1/2

31. Για την αντίδραση:

$$2A(g) + 3B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + 2\Delta(g)$$

ποιος από τους παρακάτω λόγους δεν εκφράζει την ταχύτητα της αντίδρασης:

(α) $-\frac{d[A]}{2dt}$ (β) $-\frac{d[B]}{3dt}$ (γ) $\frac{d[\Gamma]}{dt}$ (δ) $\frac{d[\Delta]}{dt}$

32. Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε 0,8 mol αερίου A και 0,3 mol αερίου B, που αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g).$$

Μετά από 2 s υπάρχουν στο δοχείο 0,6 mol A. Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα δύο πρώτα δευτερόλεπτα;

0,05 mol L^{-1} s^{-1}

33. Σε δοχείο όγκου 1 L εισάγονται 0,6 mol αερίου A και 2 mol αερίου B, που αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση

$$A(g) + 2B(g) \longrightarrow 3\Gamma(g).$$

Μετά από 10 s περισσεύουν 0,4 mol A. Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 10 s.

0,02 mol L^{-1} s^{-1}

β. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης – Νόμος ταχύτητας

34. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης επειδή:

(α) η συχνότητα των συγκρούσεων των μορίων μεγαλώνει

(β) οι συγκρούσεις των μορίων είναι πιο βίαιες

(γ) μεγαλύτερο ποσοστό μορίων έχει την ελάχιστη ενέργεια, ώστε να δώσει αποτελεσματικές συγκρούσεις

(δ) οι δεσμοί των μορίων χαλαρώνουν

35. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C θεωρούμε ότι διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης:

$$A(g) \longrightarrow B(g) + \Gamma(g)$$

Αν σε θερμοκρασία 40 °C η αρχική ταχύτητα είναι υ, σε θερμοκρασία 80 °C και για σταθερή συγκέντρωση του A η ταχύτητα θα είναι:

(α) 8υ (β) 16υ (γ) 4υ (δ) 80υ

36. Για την αντίδραση:

$$2A(g) + 3B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$$

ο νόμος της ταχύτητας είναι: $\upsilon = k[A][B]$

(α) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

(β) Η αντίδραση είναι απλή ή πολύπλοκη;

α. 2, β. πολύπλοκη

37. Με τι μονάδες μετράμε τη σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης $1^{ης}$ τάξεως και με τι μιας αντίδρασης $2^{ης}$ τάξης;

s^{-1}, $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

38. Να συμπληρωθούν τα κενά των προτάσεων:

(α) Η αύξηση της επιφάνειας επαφής του στερεού προκαλεί ..... της ταχύτητας γιατί στην περίπτωση αυτή ..... ο αριθμός των ..... συγκρούσεων των αντιδρώντων.

(β) Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης μόνο στην περίπτωση κατά την οποία μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχει ..... . Αυτό συμβαίνει επειδή στα αέρια η μεταβολή της πίεσης μεταβάλλει ανάλογα τη ..... .

(γ) Η κατάλυση χαρακτηρίζεται ..... όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο ..... .

(δ) Τα ένζυμα έχουν ..... δράση, δηλαδή ένα ένζυμο για ....

39. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις εξηγεί σωστά τη δράση ενός καταλύτη;

(α) Αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης

(β) Αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων των αντιδρώντων

(γ) Δίνει έναν άλλο μηχανισμό στην αντίδραση

(δ) Παρεμποδίζει την αμφίδρομη αντίδραση

* **40.** Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις. Να αναφέρετε σχετικό παράδειγμα, όπου το κρίνετε σκόπιμο.

(α) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μόνο των ενδόθερμων αντιδράσεων.

(β) Η αντίδραση $3A(g) + 2B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$ είναι $5^{ης}$ τάξης.

(γ) Η απλή αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$ είναι τρίτης τάξης

(δ) Οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k για όλες τις αντιδράσεις είναι: $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

(ε) Επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C διπλασιάζει την ταχύτητα, είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100 °C θα εικοσαπλασιάζει την ταχύτητα.

41. Για την απλή αντίδραση: $2A(g) + B(g) \longrightarrow \Gamma(g)$, η ταχύτητα σχηματισμού του Γ δίνεται από τη σχέση:

(α) $\upsilon = k[A][B]$ (β) $\upsilon = k[A]^2$

(γ) $\upsilon = k[A]^2[B]$ (δ) $\upsilon = k\dfrac{[\Gamma]}{[A]^2[B]}$

42. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις.

(α) Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

(β) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα και στις εξώθερμες και στις ενδόθερμες αντιδράσεις.

(γ) Σκόνη ψευδαργύρου που ζυγίζει 20 g αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl ταχύτερα από ότι σύρμα ψευδαργύρου που ζυγίζει 20 g.

43. Η αντίδραση $2A(g) + B(g) \longrightarrow \Gamma(g)$ πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Βάζουμε 3 mol του Α και 2 mol του Β σε δοχείο 1 L. Όταν η ποσότητα του Γ γίνει 1 mol, η ταχύτητα σχηματισμού του Γ υ_2 σε σχέση με την αντίστοιχη αρχική ταχύτητα υ_1 θα είναι:

(α) $\upsilon_2 = \frac{1}{18}\upsilon_1$ (β) $\upsilon_2 = \frac{1}{12}\upsilon_1$ (γ) $\upsilon_2 = \frac{1}{9}\upsilon_1$ (δ) $\upsilon_2 = 18\upsilon_1$

44. Δίνεται η απλή αντίδραση $A(g) + 2B(g) \longrightarrow 2\Gamma(g)$. Εξηγήστε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες;

(α) Η αντίδραση είναι τρίτης τάξης.

(β) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται.

(γ) Διπλασιάζεται ο όγκος του δοχείου, οπότε η ταχύτητα γίνεται οκτώ φορές μικρότερη.

(δ) Η σταθερά ταχύτητας k έχει μονάδες mol L^{-1} s^{-1}.

*** 45.** Σε δοχείου όγκου V = 4 L βάζουμε 6 mol αερίου Α και 4 mol αερίου Β, οπότε πραγματοποιείται η απλή αντίδραση:

$$A + 2B \longrightarrow \Gamma$$

(α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας;

(β) Αν η σταθερά ταχύτητας είναι k =10 $M^{-2}min^{-1}$, ποια είναι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης (t = 0);

(γ) Μετά χρόνο t βρέθηκαν στο δοχείο 4,5 mol Α. Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t;

β. 15 $M \cdot min^{-1}$
γ. 45/64 $M \cdot min^{-1}$

*** 46.** Σε δοχείο όγκου 1 L υπάρχουν 0,6 mol αερίου A_2 και 0,8 mol αερίου B_2. Μετά την πάροδο 2 min βρέθηκε ότι παράγονται 0,8 mol ΑΒ. Να βρεθεί η αρχική ταχύτητα της απλής αντίδρασης:

$$A_2(g) + B_2(g) \longrightarrow 2AB(g)$$

και η ταχύτητά της στο τέλος του δεύτερου λεπτού. Δίνεται η σταθερά ταχύτητας, k=10^{-3} L mol^{-1} s^{-1}.

$\upsilon_{αρχ}$ = 4,8·10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}
υ_2 =0,8·10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}

*** 47.** Σε ορισμένη θερμοκρασία, βρέθηκαν τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα για την αντίδραση:

$$A(g) + 2B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$$

Πείραμα	$c_{A\ αρχ}$ / mol L^{-1}	$c_{B\ αρχ}$ / mol L^{-1}	$\upsilon_{αρχ}$ / mol L^{-1} min^{-1}
1	0,1	0,1	2·10^{-2}
2	0,1	0,2	4·10^{-2}
3	0,4	0,1	8·10^{-2}
4	0,4	0,05	4·10^{-2}

(α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας;

(β) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

(γ) Ποια είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης;

(α) $\upsilon = k$ [A][B], (β) 2,
(γ) k =2 mol^{-1} L min^{-1}

*** 48.** Για την αντίδραση: $\alpha A + \beta B + \gamma \Gamma \longrightarrow$ προϊόντα, βρέθηκαν πειραματικά τα εξής αποτελέσματα:

πείραμα	c_A / mol L^{-1}	c_B / mol L^{-1}	c_Γ / mol L^{-1}	υ / mol L^{-1} min^{-1}
1	0,1	0,1	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$
2	0,3	0,2	0,1	$18 \cdot 10^{-4}$
3	0,3	0,1	0,1	$9 \cdot 10^{-4}$
4	0,3	0,2	0,2	$36 \cdot 10^{-4}$

(α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;
(β) Ποια είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης;

(α) $\upsilon = k[A][B][\Gamma]$,
(β) $k = 0{,}3$ mol^{-2} L^{2}s^{-1}

49. Από πειράματα διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης:

$$A + 3B \longrightarrow \Gamma$$

ακολουθεί το νόμο $\upsilon = k[A][B]^2$. Να εξηγήσετε αυτή την πειραματική διαπίστωση και δώστε έναν πιθανό μηχανισμό για την αντίδραση.

*** 50.** Για την αντίδραση: $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$
βρίσκουμε ότι διπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του NO και του Cl_2, η ταχύτητα οκταπλασιάζεται, ενώ αν διπλασιάσουμε μόνο τη συγκέντρωση του Cl_2, η ταχύτητα απλώς διπλασιάζεται. Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

3^{ης} τάξης

*** 51.** Για την αντίδραση: $2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$
που γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, λαμβάνονται τα παρακάτω δεδομένα:

πείραμα	$c_{NO\ \alpha\rho\chi}$ / mol L^{-1}	$c_{H2\ \alpha\rho\chi}$ / mol L^{-1}	$\upsilon_{\alpha\rho\chi}$ / mol L^{-1}s^{-1}
1	0,70	0,39	0,19
2	1,40	0,39	0,76
3	1,40	0,78	1,52

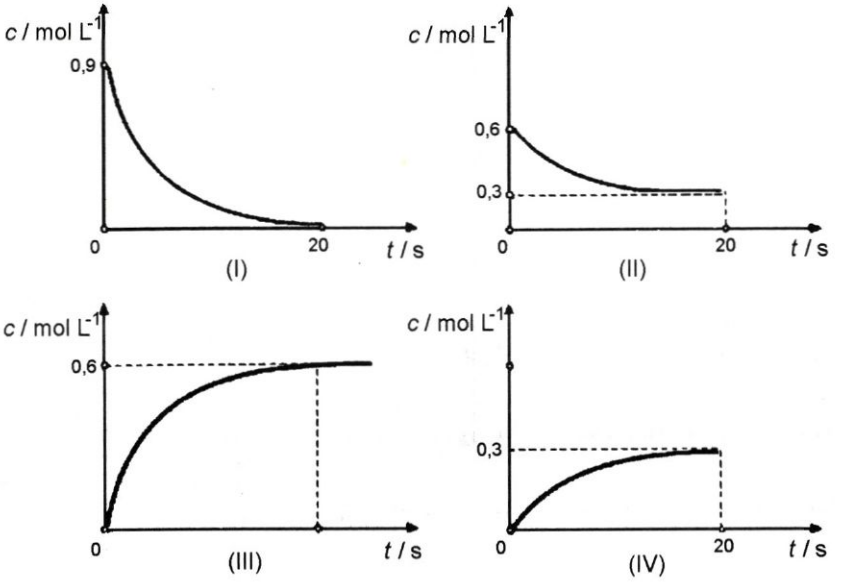
(α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;
(β) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;
(γ) Να εξηγήσετε γιατί η τάξη της αντίδρασης δεν μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη στοιχειομετρία της παραπάνω εξίσωσης.

(α) $\upsilon = k[NO]^2[H_2]$
(β) 3

Γενικά Προβλήματα

**** 52.** Οι γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση: $A(g) + 3\Gamma(g) \rightarrow 2B(g) + \Delta(g)$

σε συνάρτηση με το χρόνο, φαίνονται στα παρακάτω τέσσερα (I έως IV) διαγράμματα.



(α) Ποια από τις καμπύλες αυτές αντιστοιχεί στην ουσία Α, ποια στη Β, ποια στη Γ και ποια στη Δ;

(β) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων μετά το τέλος της αντίδρασης

(γ) Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 20 s;

(δ) Ποιος είναι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης κάθε ουσίας Α, Β, Γ και Δ στα πρώτα 20s;

(ε) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t = 20$ s;

(β) 0,3 M – 0 M - 0,6 M - 0,3 M
(γ) 0,015 M s^{-1}
(δ) Γ: 0,045 M s^{-1} (ε) 0 M s^{-1}

****53.** Όταν περίσσεια σκόνης $MgCO_3$ προστεθεί σε 50 mL διαλύματος HCl 1 M λαμβάνει χώρα η μονόδρομη αντίδραση:

$$MgCO_3 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Να προβλέψετε την επίδραση που θα έχουν οι ακόλουθες μεταβολές (i-vi) (α) στην αρχική ταχύτητα και (β) στο συνολικό όγκο του CO_2 που θα σχηματιστεί.

Στο (α) ερώτημα απαντήστε: βραδύτερη - ταχύτερη -ίδια

Στο (β) ερώτημα απαντήστε: μικρότερος - μεγαλύτερος - ίδιος

i. Ίδια ποσότητα $MgCO_3$ προστίθεται υπό τη μορφή μεγαλύτερων κόκκων σκόνης.

ii. 1 g NaOH διαλύεται στο οξύ πριν προστεθεί το $MgCO_3$.

iii. 50 mL διαλύματος HCl 2 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

iv. 25 mL διαλύματος HCl 2 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

v. Ίσος όγκος νερού προστίθεται στο οξύ πριν από την προσθήκη του $MgCO_3$.

vi. 100 mL διαλύματος HCl 1 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

i. βραδύτερη - ίδιος
ii. βραδύτερη – μικρότερος
iii. ταχύτερη - μεγαλύτερος
iv. ταχύτερη - ίδιος
v. βραδύτερη - ίδιος
vi. ίδια – μεγαλύτερος

54. Σε δοχείο όγκου 1 L εισάγουμε 6 mol αερίου Α και 5 mol αερίου Β, τα οποία αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση:

$$A(g) + B(g) \longrightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$$

Για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αντίδρασης έγινε μια σειρά μετρήσεων, την οποία αναφέρουμε στον ακόλουθο πίνακα:

t / min	0	1	2	3	4
c_Γ / mol L^{-1}	0	3	4	4,5	4,7

(α) Να γίνει η γραφική παράσταση της σχέσης $c_\Gamma = f(t)$

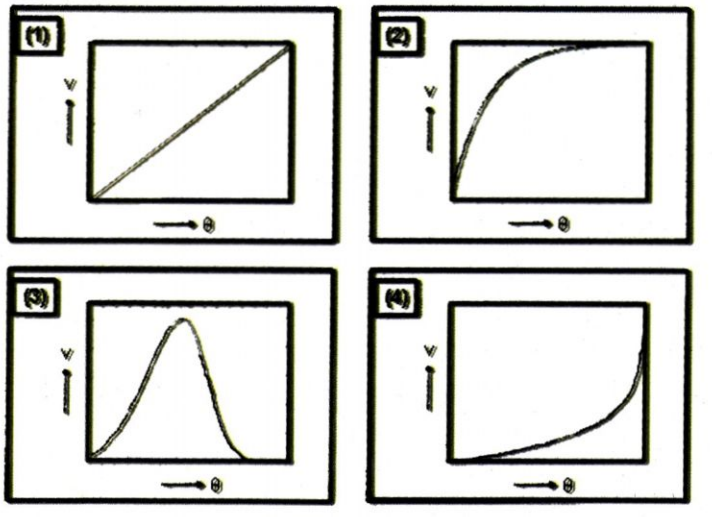
(β) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα 2 πρώτα λεπτά.

(γ) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 1,5 min – 2,5 min

(δ) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για τη χρονική στιγμή t = 2 min

(β) 2 mol L^{-1} min^{-1}
(γ), (δ) Θα βρεθεί με τη γραφική παράσταση

55. Ποια από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αντιπροσωπεύει την ταχύτητα μιας ενζυματικά καταλυόμενης αντίδρασης σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας;



(α) (1) (β) (2) (γ) (3) (δ) (4)

56. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου 1 L εισάγουμε 3 mol NO και 1 mol Cl_2, θερμαίνουμε στους 527 °C, οπότε γίνεται η απλή μονόδρομη αντίδραση σε σταθερή θερμοκρασία: $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$
με αρχική ταχύτητα $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} s^{-1}

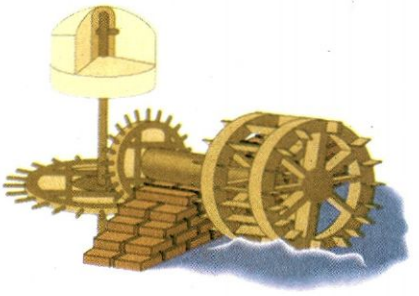
(α) Ποια είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης;

(β) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης, όταν περισσεύουν 0,4 mol Cl_2;

(γ) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης όταν περισσεύει 1 mol NO;

(δ) Ποια ήταν η αρχική ολική πίεση, ποια η πίεση τη στιγμή που περισσεύουν 0,4 mol Cl_2 και ποια τη στιγμή που περισσεύει 1 mol NO;

(α) $k = 2 \cdot 10^{-4}$ $M^{-2} \cdot s^{-1}$
(β) $\upsilon' = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ $M \cdot s^{-1}$
(γ) 0
(δ) 262,4 atm, 223,04 atm, 196,8 atm



Δραστηριότητα

Ένζυμα - Βιολογικοί Καταλύτες

Η πατάτα, πέρα από το άμυλο, περιέχει και ένα *ένζυμο* γνωστό με το όνομα *καταλάση*. Αυτό έχει πλην των άλλων και την ικανότητα να καταλύει την διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2\uparrow$$

Την δράση του ενζύμου αυτού αλλά και τις επιδράσεις διαφόρων παραγόντων όπως της θερμοκρασίας πάνω στην ταχύτητα της αντίδρασης αυτής μπορείτε να την διαπιστώσετε με το παρακάτω απλό πείραμα.

Προμηθευτείτε από το φαρμακείο ένα μπουκάλι με διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (οξυζενέ κοινώς...). Τα διαλύματα αυτά είναι συνήθως 3% w/v σε H_2O. Μεταφέρετε περίπου 50 mL από το οξυζενέ σε ένα καθαρό ποτήρι. Κόψτε μια φέτα από φρέσκια πλυμένη πατάτα και ρίξτε τη στο διάλυμα. Αυτή όντας ελαφρότερη θα επιπλέει.

Παρατηρήστε ότι σχεδόν αμέσως γύρω από την πατάτα θα σχηματισθούν πολλές φυσαλίδες από αέριο (O_2), ένδειξη ότι η παραπάνω αντίδραση προχωρά γρήγορα. Το υπόλοιπο διάλυμα παραμένει «ήρεμο», ένδειξη ότι εκεί η διάσπαση του H_2O_2 είναι πολύ αργή.

Να εκτιμήσετε αν η έκλυση των φυσαλίδων γίνεται με σταθερό ρυθμό.

Θερμάνετε το διάλυμα πριν και ρίξτε μετά την πατάτα. Παρατηρείτε κάποια διαφορά; Με την ίδια λογική ψύξτε το διάλυμα στο ψυγείο και επαναλάβατε το πείραμα. Τι παρατηρείτε;

Ψήστε την πατάτα σε ένα φούρνο και μετά ρίξτε την στο διάλυμα. Παρατηρείτε κάτι το διαφορετικό; Που οφείλεται αυτό;

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

29. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ, ε. Σ

30. δ

31. δ

34. γ

35. β

39. γ

40. α. όχι, β. όχι, γ. ναι, δ. όχι, ε. όχι

41. γ

42. α. όχι, β. ναι, γ. ναι

43. α

44. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ

55. γ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

1-21. Οι απαντήσεις προκύπτουν εύκολα από τη θεωρία.

Ερωτήσεις - ασκήσεις – προβλήματα

α. Ταχύτητα αντίδρασης

22. Βλέπε θεωρία.

23. Βλέπε θεωρία.

24. Βλέπε θεωρία.

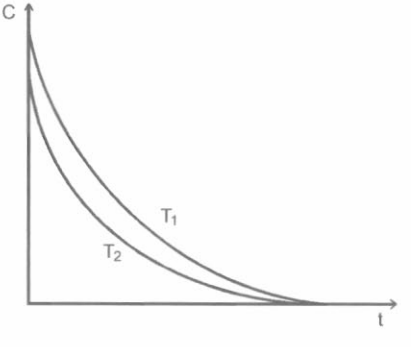
25. Από αυτά που αναφέρουμε στη θεωρία φαίνεται εύκολα ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για την $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ είναι η E_1 και για την $\Gamma + \Delta \rightarrow A + B$ είναι η E_2.

26. Είναι εύκολο να συμπληρώσουμε τα κενά μελετώντας τη θεωρία.

27. (i) Η πρώτη καμπύλη αντιστοιχεί στο σώμα Α και η δεύτερη αντιστοιχεί στο σώμα Β. Τη χρονική στιγμή t_v η ταχύτητα μηδενίζεται.

(ii) Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης μεγαλώνει οπότε η ταχύτητα μηδενίζεται γρηγορότερα.

28. Βλέπε θεωρία



29. Οι απαντήσεις στα ερωτήματα (α) και (β) είναι απλές.
(γ), (δ): Από τους συντελεστές της αντίδρασης φαίνεται ότι το σώμα Α είναι σε περίσσεια άρα στο τέλος της αντίδρασης η ποσότητα του Α δε μηδενίζεται, ενώ η ποσότητα του Β μηδενίζεται. Άρα (γ): Σ και (δ): Λ.
(ε): Επειδή κατά την αντίδραση δε μεταβάλλεται ο συνολικός αριθμός mol των αερίων, η πίεση πράγματι παραμένει σταθερή.

30. Αν αντιδρούν $\frac{x \text{ mol } N_2}{L}$ τότε παράγονται $\frac{2x \text{ mol } NH_3}{L}$ από όπου φαίνεται ότι η σωστή απάντηση είναι η (δ).

31. Η $\frac{d[\Delta]}{dt}$ δεν είναι η ταχύτητα της αντίδρασης, η ταχύτητα είναι $\frac{1}{2}\frac{d[\Delta]}{dt}$.

32. $\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\frac{-0,2}{2}}{2} \text{ mol}\cdot L^{-1}\cdot s^{-1} = 0,05 \text{ mol}\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.

33. $\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\frac{0,2}{1}}{10} \text{ mol}\cdot L^{-1}\cdot s^{-1} = 0,02 \text{ mol}\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.

β. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης – Νόμος ταχύτητας

34. Η πρόταση (γ).

35. Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία κατά 10 °C η ταχύτητα γίνεται 2υ, όταν η θερμοκρασία γίνεται (40 + 2·10) °C η ταχύτητα θα γίνει $2^2\upsilon$ και όταν γίνει (40 + 4·10) °C = 80 °C η ταχύτητα θα γίνει $2^4\upsilon = 16\upsilon$ (απάντηση β).

36. Η αντίδραση είναι δευτέρας τάξης και είναι πολύπλοκη.

37. $1^{ης}$ τάξης: $\upsilon = k \cdot c$ άρα η k έχει μονάδες:

$$\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

$2^{ης}$ τάξης: $\upsilon = k \cdot c^2$ άρα η k έχει μονάδες:

$$\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

38. Βλέπε θεωρία.

39. Διαβάζοντας τη θεωρία βλέπουμε ότι η σωστή απάντηση είναι η (γ).

40. α. (Λ) Αυξάνει την ταχύτητα όλων των αντιδράσεων.
β. (Λ) Δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν αντιδράσεις $5^{ης}$ τάξης.
γ. (Σ) Προφανώς είναι σωστό.
δ. (Λ) Οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης.
ε. (Λ) Προφανώς είναι λάθος γιατί η ταχύτητα θα γίνει $2^{10}\upsilon_{αρχ} \neq 20\upsilon_{αρχ}$

41. Η σωστή απάντηση είναι η (γ).

42. α. (Λ) Η ταχύτητα ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου.
β. (Σ) Όπως εξηγούμε στη θεωρία η πρόταση είναι σωστή.
γ. (Σ) Ο Zn με τη μορφή σκόνης παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής.

43. $\upsilon_1 = k_1 \cdot [A]^2 \cdot [B] = k \cdot 3^2 \cdot 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Όταν η ποσότητα του Γ γίνει 1 mol θα έχουμε 1 mol του Α και 1 mol του Β, οπότε $\upsilon_2 = k_2 \cdot [A]^2 \cdot [B] = k \cdot 1^2 \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \frac{k3^2 2}{k1^2 1} = 18$, ορθή απάντηση η (α).

44. Φαίνεται εύκολα από τη μελέτη της θεωρίας ότι (α) Σ, (β) Λ, (γ) Σ, (δ) Λ.

45. α. $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]^2$

β. $\upsilon_1 = 10\ mol^{-2}\cdot L^2\cdot min^{-1}\cdot 1{,}5\cdot mol\cdot L^{-1}\cdot 1^2\cdot mol^2\cdot L^{-2} =$
$15\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$

γ. Όταν έχουμε 4,5 mol του Α θα έχουμε 1 mol του Β:
$\upsilon_2 = 10\ mol^{-2}\cdot L^2\cdot min^{-1}\cdot 4{,}5/4\cdot mol\cdot L^{-1}\cdot (1/4)^2\cdot mol^2\cdot L^{-2} =$
$(45/64)\cdot mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$.

46. $\upsilon = k\cdot[A_2]\cdot[B_2]$

$\upsilon_1 = 10^{-3}\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}\cdot 0{,}6\cdot mol\cdot L^{-1}\cdot 0{,}8\cdot mol\cdot L^{-1}$ ή $\upsilon_1 = 4{,}8\cdot 10^{-4}$ $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

Όταν παράγονται 0,8 mol ΑΒ απομένουν 0,2 mol του A_2 και 0,4 mol του B_2: $\upsilon_2 = 10^{-3}\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}\cdot 0{,}2\cdot mol\cdot L^{-1}\cdot 0{,}4\cdot mol\cdot L^{-1}$ ή $\upsilon_2 = 0{,}8\cdot 10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

47. α. $\upsilon = k\cdot[A]^x\cdot[B]^y$

$$\left.\begin{array}{ll} 2\cdot 10^{-2} = k(0{,}1)^x(0{,}1)^y & (1) \\ 4\cdot 10^{-2} = k(0{,}1)^x(0{,}2)^y & (2) \\ 8\cdot 10^{-2} = k(0{,}4)^x(0{,}1)^y & (3) \end{array}\right\} \begin{array}{l} \Rightarrow y = 1 \\ \Rightarrow x = 1 \end{array}$$

Το τέταρτο πείραμα επαληθεύει τις τιμές που βρήκαμε, οπότε $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$

β. Η αντίδραση είναι 2ης τάξης.

γ. $k = \dfrac{2\cdot 10^{-2}}{0{,}1\cdot 0{,}1} mol^{-1}L\,min^{-1} = 2 mol^{-1}L\,min^{-1}$

48. α. $\upsilon = k\cdot[A]^x\cdot[B]^y\cdot[\Gamma]^\omega$

$3\cdot 10^{-4} = k(0{,}1)^x(0{,}1)^y(0{,}1)^\omega$ (1)

$18\cdot 10^{-4} = k(0{,}3)^x(0{,}2)^y(0{,}1)^\omega$ (2)

$9\cdot 10^{-4} = k(0{,}3)^x(0{,}1)^y(0{,}1)^\omega$ (3)

$36\cdot 10^{-4} = k(0{,}3)^x(0{,}2)^y(0{,}2)^\omega$ (4)

Λύνουμε και βρίσκουμε x = y = ω = 1, οπότε $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]\cdot[\Gamma]$

β. $k = \dfrac{3\cdot 10^{-4}}{0{,}1\cdot 0{,}1\cdot 0{,}1} mol^{-2}L^2s^{-1} = 3\cdot 10^{-1} mol^{-2}L^2s^{-1}$

49. Η αντίδραση δεν είναι απλή και πραγματοποιείται σε στάδια. Ένας πιθανός μηχανισμός είναι:
$A + 2B \rightarrow \Delta$ (βραδύ στάδιο)
$\Delta + B \rightarrow \Gamma$ (γρήγορο στάδιο)

50. Αν η συγκέντρωση του NO είναι A και του Cl_2 είναι B:
$\upsilon_1 = k_1 \cdot [NO]^x \cdot [Cl_2]^y = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$
$\upsilon_2 = k \cdot [2A]^x \cdot [2B]^y = 8\upsilon_1$ ή $2^x \cdot 2^y = 8$
$\upsilon_3 = k \cdot [A]^x \cdot [2B]^y = 2\upsilon_1$ ή $2^y = 2$
οπότε y = 1 και x = 2 και $\upsilon = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]$
Η αντίδραση είναι $3^{ης}$ τάξης.

51. α. $\upsilon = k\,[H_2]^x \cdot [NO]^y$
Π_1: $0{,}19 = k\,(0{,}39)^x \cdot (0{,}70)^y$
Π_2: $0{,}76 = k\,(0{,}39)^x \cdot (1{,}40)^y$
Π_3: $1{,}52 = k\,(0{,}78)^x \cdot (1{,}40)^y$
Βρίσκουμε x = 1 και y = 2, οπότε $\upsilon = k\,[H_2] \cdot [NO]^2$
γ. Η αντίδραση είναι $3^{ης}$ τάξης. Προφανώς η αντίδραση δεν είναι απλή.

52. α, β. Διάγραμμα I: Γ 0
Διάγραμμα II: A 0,3 M
Διάγραμμα III: B 0,6 M
Διάγραμμα IV: Δ 0,3 M

γ. $\upsilon = -\dfrac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\dfrac{[0{,}3 - 0{,}6]}{20}\,mol \cdot L^{-1} = 0{,}015\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

δ. A: $0{,}015\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
B: $0{,}03\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
Γ: $0{,}045\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
Δ: $0{,}015\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

ε. Τη χρονική στιγμή $t = 20$ s η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μηδέν.

53. (i) α. βραδύτερη λόγω μικρότερης επιφάνειας επαφής.
β. ίδιος επειδή είναι ίδια η ποσότητα.
(ii)α. βραδύτερη επειδή ελαττώνεται η συγκέντρωση του HCl.

β. μικρότερος επειδή ελαττώνεται η ποσότητα του HCl.
(iii) α. ταχύτερη επειδή αυξάνει η συγκέντρωση του HCl.
β. μεγαλύτερος επειδή αυξάνει η ποσότητα του HCl.
(iv) α. ταχύτερη επειδή αυξάνει η συγκέντρωση του HCl.
β. ίδιος επειδή παραμένει σταθερή η ποσότητα του HCl.
(v)α. βραδύτερη.
β. ίδιος.
(vi) α. ίδια.
β. μεγαλύτερος.

54. α. (Γραφική παράσταση)

β. $\upsilon = \dfrac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \dfrac{4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2\ \text{min}^{-1}} = 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

γ. Βρίσκεται γραφικά.
δ. Βρίσκεται γραφικά.

55. Η (γ) γιατί όταν η θερμοκρασία περάσει μια ορισμένη τιμή, το ένζυμο δε μπορεί να δράσει καταλυτικά.

56. α. $\upsilon = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$

$$k = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{[3]^2\,\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot [1] \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2 \cdot 10^{-4}\,\text{mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$$

β. Όταν περισσεύουν 0,4 mol Cl_2 θα περισσεύουν και (3 – 2·0,6) mol NO = 1,8 mol NO, οπότε
$\upsilon = 2 \cdot 10^{-4} \cdot (1{,}8)^2 \cdot 0{,}4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

γ. Όταν περισσεύει 1 mol NO έχουν αντιδράσει 2 mol NO και 1 mol Cl_2 οπότε αντέδρασε όλο το χλώριο και η ταχύτητα μηδενίζεται.

δ. $p_1 = \dfrac{4 \cdot 0{,}082 \cdot 800}{1}\,\text{atm} = 262{,}4\ \text{atm}$

$p_2 = \dfrac{(0{,}4 + 3) \cdot 0{,}082 \cdot 800}{1}\,\text{atm} = 223{,}04\ \text{atm}$

$p_3 = \dfrac{3 \cdot 0{,}082 \cdot 800}{1}\,\text{atm} = 196{,}8\ \text{atm}$

4

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.1 Έννοια χημικής ισορροπίας - απόδοση αντίδρασης
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας - αρχή Le Chatelier
4.3 Σταθερά χημικής ισορροπίας
Ερωτήσεις - προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι χημική ισορροπία. Να ταξινομείς τις χημικές ισορροπίες σε ομογενείς και ετερογενείς, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα σε κάθε περίπτωση.
- Να ορίζεις τι είναι απόδοση αντίδρασης και να υπολογίζεις την τιμή αυτής αν γνωρίζεις τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων και τις ποσότητες των αντιδρώντων ή προϊόντων στη θέση ισορροπίας.
- Να καθορίζεις τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας και να εξηγείς την επίδραση που έχουν αυτοί στη μετατόπιση ισορροπίας με βάση την αρχή Le Chatelier.
- Να εξάγεις το νόμο χημικής ισορροπίας με βάση την κινητική μελέτη της αντίδρασης. Να ορίζεις τις σταθερές K_c και K_p, και να αναφέρεις από ποιους παράγοντες εξαρτώνται οι τιμές τους.
- Να επιλύεις προβλήματα τα οποία συνδέουν μερικά από τα παρακάτω μεγέθη: απόδοση αντίδρασης, σταθερά ισορροπίας, ποσότητες ή μερικές πιέσεις αντιδρώντων ή προϊόντων, ολική πίεση στη θέση ισορροπίας, όγκος δοχείου αντίδρασης, θερμοκρασία.

Ποιος θα μπορούσε να φανταστεί πως οι θαυμάσιοι χρωματισμοί και σχέδια που εμφανίζονται σε πολλά ζώα π.χ. στις πεταλούδες, τα τροπικά ψάρια, στην τίγρη σχετίζονται με τη χημική ισορροπία; Η αλήθεια είναι πως όλα ξεκινούν από το κύτταρο, όπου με μια σειρά πολύπλοκων αντιδράσεων το χημικό αυτό σύστημα τείνει να ισορροπήσει. Αν είχαμε ισορροπία θα επικρατούσε ομοιομορφία, όχι πολύπλοκα σχέδια όχι διαφορετικοί χρωματισμοί. Όμως, η ομορφιά της φύσης διατηρείται. Το σύστημα ποτέ δε φτάνει στην ισορροπία γι' αυτό π.χ. η συγκέντρωση του μαύρου χρώματος στο τρίχωμα της τίγρης δεν είναι παντού η ίδια, γι' αυτό έχουμε μαύρες ραβδώσεις σε κιτρινοκόκκινο φόντο. Γιατί όμως δεν επέρχεται ισορροπία; Μα γιατί το σύστημα δεν είναι κλειστό. Η εισαγωγή (τροφή) και αποβολή ύλης δε γίνεται με τον ίδιο ρυθμό. Έπειτα οι συνθήκες π.χ. η θερμοκρασία δεν παραμένουν αυστηρά καθορισμένες.

4 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Εισαγωγή

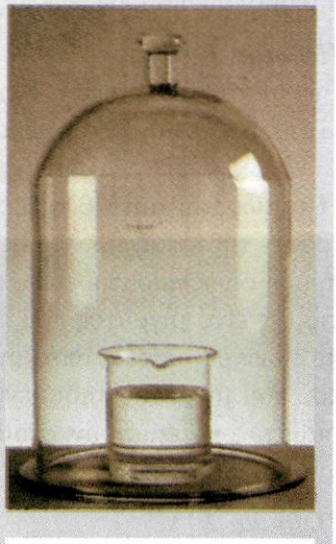
Στο πρώτο κεφάλαιο θίξαμε την ισορροπία μεταξύ νερού (υγρού) και υδρατμών, η οποία λαμβάνει χώρα σε κλειστό δοχείο υπό σταθερή θερμοκρασία και συμβολίζεται: $H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$.
Σύμφωνα με τη δυναμική αυτή ισορροπία, όση ποσότητα νερού εγκαταλείπει την υγρή φάση σε ορισμένο χρονικό διάστημα, άλλη τόση ποσότητα υδρατμών υγροποιείται στον ίδιο χρόνο.

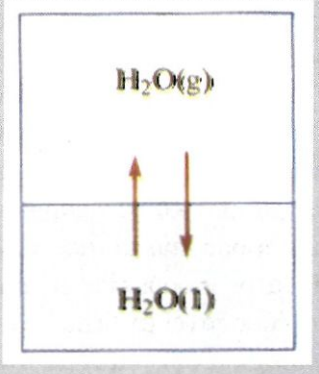
Με την ίδια λογική, πολλές χημικές αντιδράσεις οδηγούνται, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, σε κατάσταση ισορροπίας Ωστόσο, ορισμένες αντιδράσεις εξελίσσονται προς μία μόνο κατεύθυνση, όπως π.χ. η καύση του μαγνησίου: $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(s)$. Στην περίπτωση αυτή η διάσπαση του οξειδίου του μαγνησίου προς μαγνήσιο και οξυγόνο είναι αμελητέα, γι' αυτό λέμε ότι η αντίδραση είναι ***μονόδρομη ή ποσοτική***.

Οι περισσότερες όμως χημικές αντιδράσεις δεν ολοκληρώνονται. Φαίνεται ότι σταματούν, όταν μέρος μόνο των αντιδρώντων μετατραπεί σε προϊόντα. Στις περιπτώσεις αυτές η αντίδραση γίνεται και προς την αντίθετη κατεύθυνση και έτσι το σύστημα καταλήγει, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, σε μια ***δυναμική ισορροπία***, γνωστή ως ***χημική ισορροπία.*** Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας η σύσταση (ποιοτική και ποσοτική) των αντιδρώντων και προϊόντων παραμένει σταθερή. Φαίνεται δηλαδή ότι το μίγμα δεν αντιδρά. Στην πραγματικότητα όμως, οι δύο αντίστροφες αντιδράσεις γίνονται ακατάπαυστα με τον ίδιο ρυθμό.

Στις πολύ αργές αντιδράσεις, η μεταβολή της σύστασης του αντιδρώντος σώματος γίνεται με τέτοιο αργό ρυθμό, ώστε να δίνεται η ψευδαίσθηση ισορροπίας (φαινομενική ισορροπία), χωρίς όμως πραγματικά να συμβαίνει αυτό. Ένας τρόπος για να διακρίνουμε την πραγματική από τη φαινομενική ισορροπία είναι να επιταχύνουμε την αντίδραση με τη χρησιμοποίηση π.χ. καταλυτών. Στην πρώτη περίπτωση η σύσταση του μίγματος εξακολουθεί να παραμένει σταθερή, ενώ στη δεύτερη αλλάζει.

Η μελέτη της χημικής ισορροπίας μιας αντίδρασης έχει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς μας επιτρέπει να γνωρίσουμε το ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα (απόδοση αντίδρασης), καθώς και τους παράγοντες (π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση, πίεση) που μπορούν να το επηρεάσουν. Η μελέτη των παραμέτρων αυτών, έχουν προφανώς ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη βιομηχανία.





Υγρό νερό και υδρατμός σε ισορροπία. Η ταχύτητα εξάτμισης ισούται με την ταχύτητα υγροποίησης.

• Κλειστό ονομάζεται το σύστημα που διατηρεί τη μάζα του σταθερή, ενώ η ενέργεια του μεταβάλλεται, δηλαδή μπορεί να προσλάβει ή να αποδώσει ενέργεια π.χ. κλειστό δοχείο.

4.1 Έννοια χημικής ισορροπίας - Απόδοση αντίδρασης

Για την κατανοήσουμε καλύτερα την έννοια της χημικής ισορροπίας ας παρακολουθήσουμε τα εξής δύο πειράματα:

Πείραμα 1

Εισάγονται σε κλειστό δοχείο στους 440 ºC 10 mol $I_2(g)$ και 10 mol $H_2(g)$, οπότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

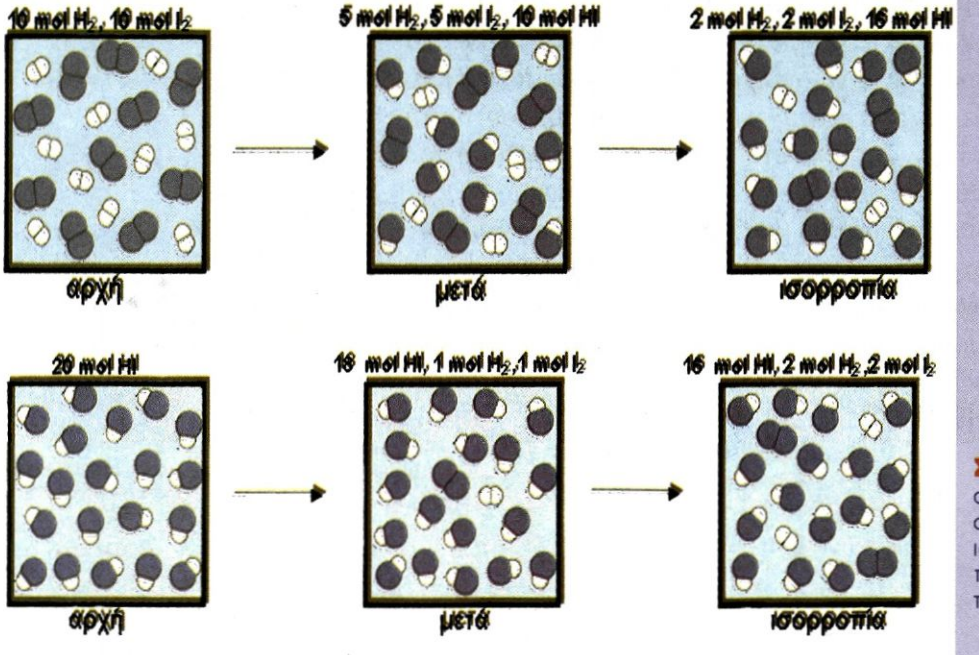
Η αντίδραση αυτή θ' έπρεπε να οδηγήσει στο σχηματισμό 20 mol HI (βάση της στοιχειομετρίας της εξίσωσης), αν ήταν μονόδρομη. Στην πράξη όμως παρατηρείται, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, ο σχηματισμός ενός μίγματος που περιέχει 16 mol HI, 2 mol H_2 και 2 mol I_2, όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. Η σύσταση αυτού του μίγματος παραμένει αμετάβλητη, εφόσον οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν σταθερές. Στο σημείο αυτό έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία.

Πείραμα 2

Αν αντίθετα, στο δοχείο εισαχθούν 20 mol HI στους 440 ºC, τότε το HI διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

Και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται σχηματισμός μίγματος σταθερής σύστασης που περιέχει 2 mol H_2, 2 mol I_2 και 16 mol HI, όπως φαίνεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα. Έτσι, αποκαθίσταται και πάλι χημική ισορροπία μεταξύ των τριών σωμάτων και μάλιστα η σύσταση του μίγματος ισορροπίας είναι η ίδια με αυτή του προηγουμένου πειράματος. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν ότι η αντίδραση που μελετάμε είναι ***αμφίδρομη*** και οδηγείται με τον ένα (πείραμα 1) ή με τον άλλο τρόπο (πείραμα 2) σε κατάσταση ισορροπίας.



ΣΧΗΜΑ 4.1 Διαγραμματική απεικόνιση της εξέλιξης μιας αντίδρασης προς τη θέση ισορροπίας, όπως περιγράφεται στο πείραμα 1 (πάνω) και πείραμα 2 (κάτω).

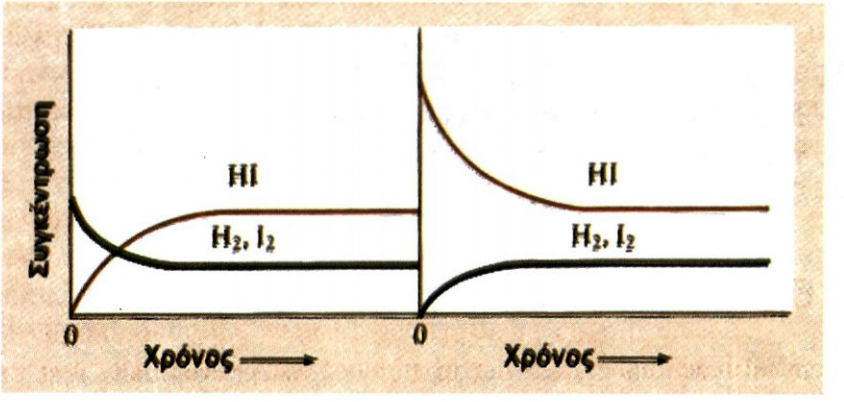
Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται διαγραμματικά πως η αντίδραση:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g) \text{ (πείραμα 1)}$$

προσεγγίζει την ισορροπία. Η συγκέντρωση του HI είναι στην αρχή μηδέν και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, μέχρις ότου σταθεροποιηθεί σε μια ορισμένη τιμή. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των H_2 και I_2 μειώνονται, μέχρις ότου επίσης σταθεροποιηθούν στη θέση ισορροπίας. Ανάλογο σκεπτικό ισχύει στην περίπτωση της αντίδρασης:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g),$$

που περιγράφεται στο πείραμα 2, όπως φαίνεται στο δεξιό διάγραμμα του σχήματος 4.2.

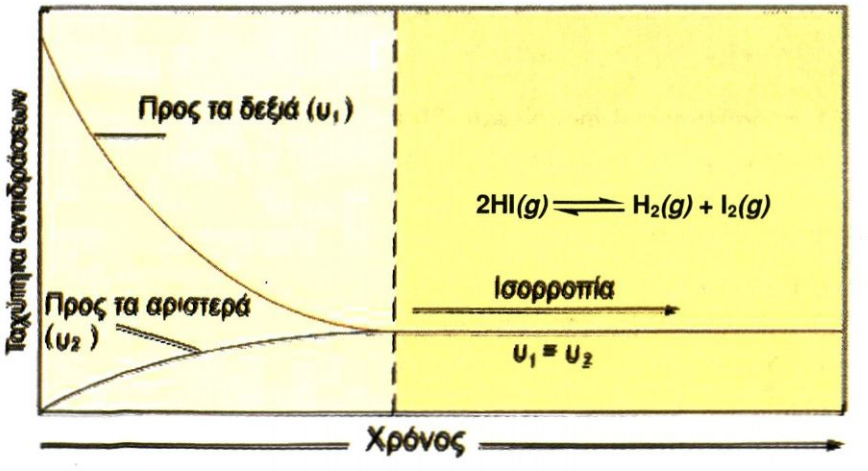


ΣΧΗΜΑ 4.2 Μεταβολή συγκεντρώσεων H_2, I_2, HI, καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία. Αριστερά ξεκινάμε με ισομοριακές ποσότητες H_2 και I_2 (α΄ πείραμα), ενώ δεξιά ξεκινάμε από HI (β΄ πείραμα).

Αν επικεντρωθούμε στην αντίδραση διάσπασης του HI:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

παρατηρούμε ότι το HI αρχίζει να διασπάται με αρχική ταχύτητα υ_1. Η ταχύτητα αυτή συνεχώς ελαττώνεται, καθώς ελαττώνεται η ποσότητα άρα και η συγκέντρωση του HI. Μόλις σχηματιστούν οι πρώτες ποσότητες H_2 και I_2 αρχίζει και η αντίθετη αντίδραση με μία ταχύτητα υ_2, η οποία συνεχώς αυξάνεται, όσο αυξάνονται οι ποσότητες H_2 και I_2. Όταν η υ_1 γίνει ίση με τη υ_2, όταν δηλαδή ο ρυθμός διάσπασης του HI εξισωθεί με το ρυθμό σχηματισμού αυτού, το μίγμα H_2, I_2 και HI αποκτά σταθερή σύσταση. Στο σημείο αυτό έχει αποκατασταθεί ισορροπία.



ΣΧΗΜΑ 4.3 Μεταβολή της ταχύτητας αντίδρασης καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία.

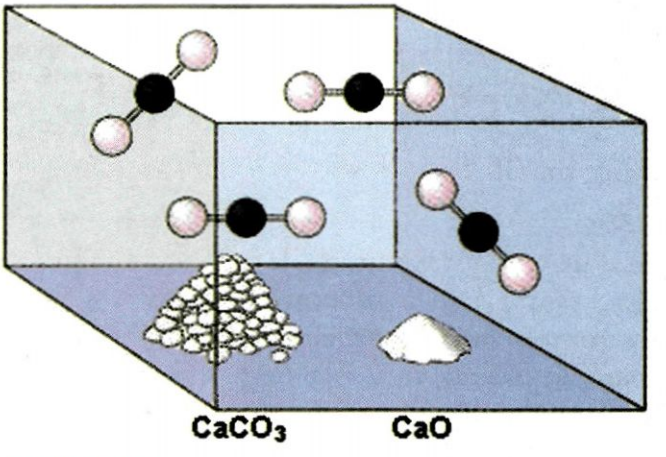
➢ *Συνοψίζοντας έχουμε ότι, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας ονομάζονται αμφίδρομες αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές συμβολίζονται με δύο αντίθετης φοράς βέλη μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων* π.χ. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

Θεωρητικά όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, δηλαδή καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αν η ισορροπία είναι τόσο πολύ μετατοπισμένη προς τα δεξιά, ώστε ένα τουλάχιστο από τα αντιδρώντα να μην ανιχνεύεται, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται μονόδρομη ή ποσοτική.

Η χημική ισορροπία μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής.

Ομογενή ισορροπία έχουμε όταν τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φάση (αέρια ή υγρά) π.χ. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Ετερογενή ισορροπία έχουμε όταν τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (αντιδρώντα και προϊόντα) βρίσκονται σε περισσότερες από μία φάσεις π.χ. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$



ΣΧΗΜΑ 4.4 Ετερογενής ισορροπία μεταξύ των στερεών $CaCO_3$, CaO και του αέριου CO_2.

Απόδοση χημικής αντίδρασης

Έστω ότι σε κενό δοχείο όγκου V L προσθέτουμε 4 mol N_2 και 20 mol H_2, τα οποία αντιδρούν προς σχηματισμό αμμωνίας, με βάση τη χημική εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Θεωρητικά, και εφόσον δεχτούμε ότι η αντίδραση είναι μονόδρομη, περιμένουμε να αντιδράσουν 4 mol N_2 με 12 mol H_2 προς σχηματισμό 8 mol NH_3. Πρακτικά, όμως, λόγω της χημικής ισορροπίας που αποκαθίσταται μεταξύ των αερίων N_2, H_2 και NH_3:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

παράγονται 6 mol NH_3, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

• Μονόδρομη ή ποσοτική είναι η αντίδραση που γίνεται προς μια μόνο κατεύθυνση.

• Αμφίδρομη είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται και προς τις δύο κατευθύνσεις. Υπό κατάλληλες συνθήκες (κλειστό σύστημα, σταθερές συνθήκες) η αμφίδρομη αντίδραση οδηγείται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

• **Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας ισχύουν τα εξής:**

- η σύσταση των αντιδρώντων-προϊόντων παραμένει σταθερή
- οι ταχύτητες των δύο αντιθέτων αντιδράσεων (αριστερά προς τα δεξιά και δεξιά προς τα αριστερά) εξισώνονται.

ποσότητες / mol	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ ⇌	$2NH_3(g)$
αρχικά	4	20	
αντιδρούν	3	9	
παράγονται			6
ισορροπία	1	11	6

• Η απόδοση μιας αντίδρασης, α, κυμαίνεται από 0 έως 100%. Όσο το α προσεγγίζει τη μονάδα τόσο η αντίδραση πλησιάζει τη μονόδρομη, κυριαρχεί δηλαδή η φορά προς τα δεξιά. Αντίθετα όσο το α προσεγγίζει το 0 τόσο κυριαρχεί η φορά της αντίδρασης προς τ' αριστερά.

Ονομάζουμε ***απόδοση (α)*** μιας αντίδρασης το λόγο της ποσότητας της ουσίας που παράγεται πρακτικά προς την ποσότητα της ουσίας που θα παραγόταν θεωρητικά αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, δηλαδή:

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα ουσίας που σχηματίζεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα ουσίας που θα σχηματιζόταν θεωρητικά}}$$

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα η απόδοση (α) είναι:

$$\alpha = \frac{6\ \text{mol}\ NH_3}{8\ \text{mol}\ NH_3} = \frac{3}{4} = \frac{75}{100} = 0{,}75 \quad \text{ή} \quad 75\%$$

Προφανώς, η απόδοση μιας αντίδρασης που γίνεται στη βιομηχανία έχει τεράστιο οικονομικό ενδιαφέρον. Οι χημικοί - χημικοί μηχανικοί επιδιώκουν με κάθε τρόπο να αυξήσουν την απόδοση (με το μικρότερο δυνατό κόστος), μεταβάλλοντας τις συνθήκες αντίδρασης, Για τους παράγοντες αυτούς, που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση μιας αντίδρασης θα μιλήσουμε στην επόμενη ενότητα.

Παράδειγμα 4.1

Σε δοχείο όγκου 10 L βάζουμε 4 mol PCl_5. Θερμαίνουμε στους 1000 K και διασπάται το 50% του PCl_5, σύμφωνα με η χημική εξίσωση:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g).$$

Να υπολογιστούν:

α. Οι ποσότητες όλων των αερίων στην ισορροπία.

β. Η μερική πίεση του Cl_2 στην ισορροπία.

γ. Η ολική πίεση στην ισορροπία.

ΛΥΣΗ

Έχουμε αρχικά 4 mol PCl_5 και διασπάται το 50%, δηλαδή:

$$4 \cdot \frac{50}{100}\ \text{mol} = 2\ \text{mol}$$

α) Υπολογίζουμε τις ποσότητες όλων των αερίων στην ισορροπία:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$$\frac{1\ mol}{2\ mol} = \frac{1\ mol}{x} = \frac{1\ mol}{y}$$

$$x = 2\ mol,\ y = 2\ mol$$

δηλαδή έχουμε 2 mol PCl_3, 2 mol Cl_2 και (4-2) mol = 2 mol PCl_5.

β) Η μερική πίεση του Cl_2 στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$p_{Cl_2} \cdot V_\delta = n_{Cl_2} R \cdot T$$

$$p_{Cl_2} = \frac{2\ mol\ 0{,}082 \frac{L\ atm}{mol\ grad} \cdot 1000\ grad}{10\ L} = 16{,}4\ atm$$

γ) Η ολική πίεση στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση: $P\ V_\delta = n_{ολ}\ R\ T$

οπότε: P = (6.0,082.1000)/10 atm = 49,2 atm

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 2 L βάζουμε 5 mol $COCl_2$. Θερμαίνουμε σους 227 °C και διασπάται το 80% του $COCl_2$, όπως δείχνει η χημική εξίσωση:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Να υπολογίσετε:

α. τις ποσότητες όλων των αερίων στην ισορροπία

β. την μερική πίεση του CO στην ισορροπία

γ. την ολική πίεση των αερίων στη θέση ισορροπίας.

γ. 184,5 atm

Παράδειγμα 4.2

Σε κενό δοχείο εισάγουμε 2 mol N_2 και 8 mol H_2. Αν στην ισορροπία έχουμε 3 mol NH_3, ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

ΛΥΣΗ

Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του N_2 που αντιδρά, οπότε με βάση τα δεδομένα του προβλήματος, προκύπτει ο πίνακας:

Ποσότητα / mol	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NH_3(g)$
αρχικά	2	8	
αντιδρούν	x	3x	
παράγονται			2x
ισορροπία	2-x	8-3x	2x

Δίνεται ότι έχουμε στην ισορροπία 3 mol NH_3, δηλαδή 2x = 3, άρα

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα } NH_3 \text{ που σχηματίζεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα } NH_3 \text{ που θα σχηματιζόταν θεωρητικά (αντίδραση μονόδρομη)}}$$

x = 1,5. Η απόδοση α είναι:

ή

$$\alpha = \frac{3 \text{ mol } NH_3 \text{ σχηματίζονται}}{4 \text{ mol } NH_3 \text{ θα σχηματιζόταν θεωρητικά}} = \frac{3}{4} = 0{,}75 \text{ ή } 75\%$$

Εφαρμογή

Σε κενό δοχείο εισάγουμε 4 mol SO_2 και 10 mol O_2. Αν στην ισορροπία έχουμε 3 mol SO_3, ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης:

$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$

(α = 0,75)

4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας - Αρχή Le Chatelier

Γενικά

Όπως ήδη αναφέραμε, μια αντίδραση εξελίσσεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να φτάσει τελικά σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Η κατάσταση αυτή τείνει να διατηρηθεί, εφόσον το χημικό σύστημα δεν διαταράσσεται. Αν διαταράξουμε το σύστημα ισορροπίας, μεταβάλλοντας π.χ. τη θερμοκρασία, τότε οι δύο αντίθετες αντιδράσεις δεν εξελίσσονται πλέον με την ίδια ταχύτητα, αλλά επικρατεί η μία από τις δύο κατευθύνσεις. Το σύστημα όμως και πάλι θα οδηγηθεί σε ισορροπία (νέα θέση χημικής ισορροπίας).

Για παράδειγμα, αν επιβάλλουμε νέες συνθήκες στο σύστημα ισορροπίας: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$,
τότε πιθανόν η αντίδραση να εξελίσσεται ταχύτερα προς τα δεξιά απ' ότι προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ποσότητα του HI. Σ' αυτή την περίπτωση λέμε ότι η θέση ισορροπίας μετατοπίστηκε προς τα δεξιά.

Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας

Η θέση ισορροπίας επηρεάζεται από τους εξής ***παράγοντες χημικής ισορροπίας***:

1. τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ή προϊόντων,
2. την πίεση,
3. τη θερμοκρασία.

• Οι καταλύτες δεν επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας. Οι καταλύτες επιταχύνουν και τις δύο αντίθετες αντιδράσεις με τον ίδιο ρυθμό, με αποτέλεσμα να μειώνουν το χρόνο που χρειάζεται για την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Αρχή Le Chatelier

Μπορούμε να προβλέψουμε θεωρητικά προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η θέση μιας ισορροπίας (χημικής ή φυσικής), χρησιμοποιώντας την αρχή Le Chatelier ή, όπως απλά λέγεται, «αρχή της φυγής προ της βίας». Σύμφωνα με την αρχή αυτή:

➢ *Όταν μεταβάλλουμε ένα από τους συντελεστές ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε.*

Μεταβολή της θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη όπου απορροφάται θερμότητα. Αντίθετα, η μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη όπου εκλύεται θερμότητα. Με άλλα λόγια η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, ενώ η μείωση ευνοεί την εξώθερμη αντίδραση.

Ας πάρουμε για παράδειγμα την ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad \Delta H = -198\ \text{kJ} \quad \text{(εξώθερμη)}$$

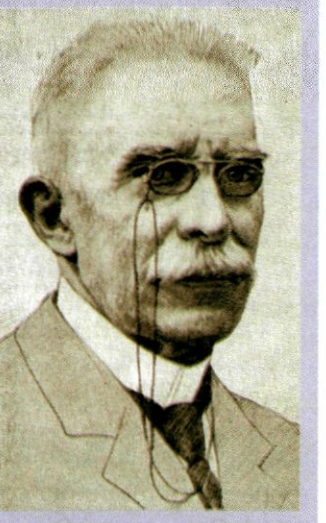
Αν σ' ένα δοχείο σταθερού όγκου που περιέχει σε ισορροπία τα αέρια SO_2, O_2 και SO_3 αυξήσουμε τη θερμοκρασία, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, δηλαδή προς τη διάσπαση του SO_3, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η μεταβολή που προκαλέσαμε.

ΣΧΗΜΑ 4.5 Η εξώθερμη ισορροπία, που γίνεται σε υδατικό διάλυμα:

$$CoCl_4^{2-} + 6\,H_2O \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{2+} + 4\,Cl^- \quad \Delta H < 0$$

(μπλε) (ροδόχρωμο)

με ψύξη μετατοπίζεται προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, γι' αυτό και το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από μπλε σε ροδόχρωμο.



Henry–Louis Le Chatelier (1850-1936. Γάλλος ανόργανος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Σορβόννης. Ο Le Chatelier έδωσε εκπληκτικό έργο ως επιστήμονας, ως δάσκαλος και ως συγγραφέας. Εθεωρείτο αυθεντία σε θέματα εφαρμοσμένης ανόργανης χημείας, όπως η μεταλλουργία, τα τσιμέντα, το γυαλί και τα εκρηκτικά. Έδειξε ότι τα προβλήματα της χημικής βιομηχανίας μπορούν να επιλυθούν με στενότερη συνεργασία των θεωρητικών με τους μηχανικούς παραγωγής.

• Οι εξώθερμες αντιδράσεις έχουν μεγάλη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ οι ενδόθερμες σε υψηλές θερμοκρασίες.

• Η αρχή Le Chatelier μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και σε ισορροπίες φυσικών μεταβολών π.χ. μεταβολές φυσικών καταστάσεων.
Έτσι, αν στην ισορροπία:
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$,
που είναι ενδόθερμη, αυξήσουμε την θερμοκρασία η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

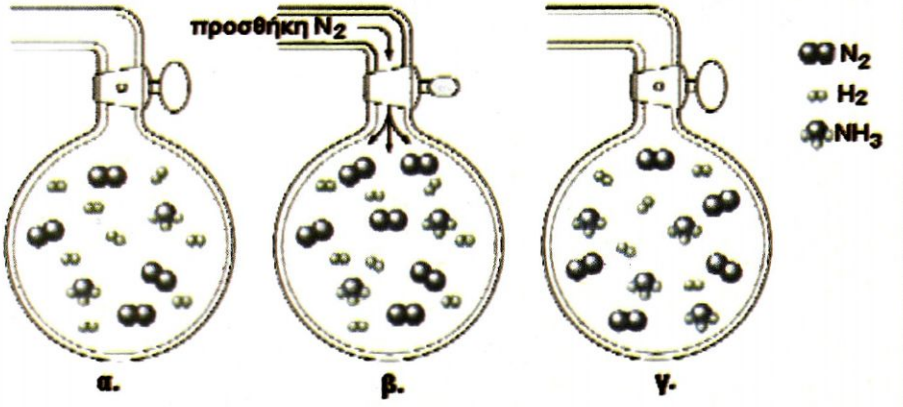
Μεταβολή της συγκέντρωσης μιας ουσίας

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η μεταβολή της συγκέντρωσης σε ένα ή περισσότερα από τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη που ελαττώνεται η ποσότητα των σωμάτων των οποίων αυξάνεται η συγκέντρωση ή προς την κατεύθυνση προς την οποία σχηματίζονται τα σώματα, των οποίων μειώνεται η συγκέντρωση.

Για παράδειγμα σε δοχείο έχουμε την ισορροπία:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6 α.

Αν σε σταθερή θερμοκρασία και σε σταθερό όγκο αυξήσουμε τη συγκέντρωση μιας ουσίας π.χ. προσθέτοντας N_2, η αντίδραση θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, οπότε ελαττώνεται η συγκέντρωση των N_2 και H_2, ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση της NH_3



ΣΧΗΜΑ 4.6 Με προσθήκη N_2 η ισορροπία $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ μετατοπίζεται προς τα δεξιά

Η παρουσία υδρατμών μετατοπίζει την ισορροπία

$CoCl_2(s) + 6H_2O$ (μπλε) $\rightleftharpoons$ $CoCl_2.6H_2O(s)$ (κόκκινο)

προς τα δεξιά, οπότε το χρώμα αλλάζει από μπλε που είναι του $CoCl_2(s)$ σε ροδόχρουν που είναι του $CoCl_2.6H_2O(s)$

Μ΄ αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει ανίχνευση της υγρασίας.

Μεταβολή της πίεσης

Η μεταβολή της πίεσης, που προκαλείται με μεταβολή του όγκου του δοχείου, επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας μόνο όταν:

i) στην ισορροπία συμμετέχουν αέριες ουσίες και

ii) κατά την αντίδραση παρατηρείται μεταβολή του αριθμού mol των αερίων.

Στις περιπτώσεις αυτές, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση όπου έχουμε λιγότερα mol αερίων (τα λιγότερα mol ασκούν μικρότερη πίεση). Αντίθετα, η μείωση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση, όπου έχουμε περισσότερα mol των αερίων (ασκούν μεγαλύτερη πίεση).

Για παράδειγμα αν σε δοχείο που επικρατεί η ισορροπία (βλέπε σχήμα 4.7) : $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

• Μεταβολή της πίεσης επίσης προκαλείται με εισαγωγή ευγενούς αερίου στο μίγμα ισορροπίας, υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή η χημική ισορροπία δεν επηρεάζεται.

αυξήσουμε την πίεση, ελαττώνοντας τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά. Κατ' αυτό τον τρόπο αντίδραση τείνει να ελαττώσει την πίεση, κινούμενη προς την κατεύθυνση όπου ελαττώνεται ο αριθμός των mol των αερίων (από 4 σε 2 mol).

ΣΧΗΜΑ 4.7 Διαγραμματική απεικόνιση της επίδρασης που έχει η ελάττωση του όγκου του δοχείου (αύξηση της πίεσης) στη θέση της ισορροπίας:

$$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Στην περίπτωση αυτή έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

Παράδειγμα 4.3

Σε κλειστό δοχείο έχουμε σε ισορροπία α mol N_2, β mol H_2 και γ mol NH_3 σε θερμοκρασία θ : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta H = -22$ kcal

α. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου, οπότε η ποσότητα της NH_3 ελαττώνεται.

β. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, οπότε η ποσότητα της NH_3 αυξάνεται.

γ. Προσθέτουμε ποσότητα H_2, οπότε η ποσότητα της NH_3 ελαττώνεται.

Ποια από τις παραπάνω τρεις προτάσεις είναι σωστή;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η α. είναι σωστή, γιατί αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου, ελαττώνεται η πίεση. Συνεπώς η πίεση πρέπει να αυξηθεί, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Για να αυξηθεί όμως η πίεση θα πρέπει να αυξηθεί ο αριθμός των mol αερίων γι' αυτό και η αντίδραση «πάει» προς τα αριστερά. Δηλαδή, ευνοείται η διάσπαση της NH_3, με αποτέλεσμα η ποσότητά της να ελαττώνεται.

Η β. είναι λάθος, γιατί η αύξηση θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις.

Η γ. είναι λάθος, γιατί όταν προσθέτουμε H_2, η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά προς σχηματισμό NH_3.

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

έχουμε:

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}}$$

Σχέση που συνδέει την K_p με την K_c

Δίνεται η χημική εξίσωση:

$\alpha\, A(g) + \beta\, B(g) \rightleftharpoons \gamma\, \Gamma(g) + \delta\, \Delta(g)$

Η K_p δίνεται από τη σχέση:

$$K_p = \frac{p^\gamma_\Gamma \cdot p^\delta_\Delta}{p^\alpha_A \cdot p^\beta_B} = \frac{(c_\Gamma RT)^\gamma \cdot (c_\Delta \cdot RT)^\delta}{(c_A RT)^\alpha \cdot (c_B RT)^\beta} = K_c\,(RT)^{\gamma+\delta-(\alpha+\beta)}$$

δηλαδή, $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}$

όπου, $\Delta_n = \gamma+\delta-(\alpha+\beta)$,

Αν $\Delta_n = 0$, τότε $K_p = K_c$ Στην περίπτωση αυτή η K_c και η K_p είναι καθαροί αριθμοί.

Προς ποια κατεύθυνση κινείται μια αντίδραση;

Έστω η ισορροπία: $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma\Gamma(g) + \delta\Delta(g)$

Στη θέση χημικής ισορροπίας η τιμή του κλάσματος $\frac{[\Gamma]^\gamma[\Delta]^\delta}{[A]^\alpha[B]^\beta}$ ισούται με K_c. Το παραπάνω κλάσμα, που ονομάζεται ***πηλίκο αντίδρασης*** και συμβολίζεται με Q_c, έχει τιμή διάφορο της K_c σε κατάσταση μη ισορροπίας. Με βάση την τιμή της Q_c μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση οδεύει μια αντίδραση (δεξιά ή αριστερά), ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία. Μπορούμε δηλαδή να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

i). Αν $Q_c = K_c$ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας

ii) Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση πηγαίνει προς τα δεξιά, ώστε η τιμή του Q_c να μεγαλώσει (μικραίνει ο παρανομαστής του κλάσματος και μεγαλώνει ο αριθμητής). Κατ΄ αυτό τον τρόπο το σύστημα προσεγγίζει τη θέση ισορροπίας, όπου $Q_c = K_c$.

iii) Αν $Q_c > K_c$, τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά, ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.

- Q = Quotient (λόγος)
- Κατ΄ αντιστοιχία το Q_p είναι το πηλίκο των μερικών πιέσεων. Η σύγκριση του με το Kp αποτελεί τη βάση για τον καθορισμό της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης.

Παράδειγμα 4.4

Σε δοχείο όγκου 10 L έχουμε σε ισορροπία 40 mol NH_3, 20 mol H_2 και 60 mol N_2. Ποια η τιμή της K_c των παρακάτω εξισώσεων που περιγράφουν το φαινόμενο:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) \quad (2)$$

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g) \quad (3)$$

ΛΥΣΗ

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις των τριών σωμάτων είναι:

$$[NH_3] = \frac{40\,\text{mol}}{10\,\text{L}} = 4\,\text{M}$$

$$[H_2] = \frac{20\,\text{mol}}{10\,\text{L}} = 2\,\text{M}$$

$$[N_2] = \frac{60\,\text{mol}}{10\,\text{L}} = 6\,\text{M}$$

Για την (1) η τιμή του κλάσματος $\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ στην ισορροπία ισούται με την K_c αυτής της εξίσωσης, άρα:

$$K_c = \frac{4^2}{6 \cdot 2^3}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-2} = \frac{1}{3}\,\text{M}^{-2}$$

Ανάλογα, για τη (2) η τιμή του κλάσματος $\frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2}}$ στην ισορροπία ισούται με τη σταθερά ισορροπίας της εξίσωσης αυτής, K_c', οπότε:

$$K_c' = \frac{4}{6^{1/2} \cdot 2^{3/2}} M^{-1} \quad \text{ή} \quad K_c' = \frac{1}{\sqrt{3}} M^{-1}$$

Δηλαδή: $K_c' = \sqrt{K_c}$

Ανάλογα υπολογίζεται η σταθερά K_c'' της (3):

$K_c'' = 3\text{M}^2$ δηλαδή: $K_c'' = \frac{1}{K_c}$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου V έχουμε σε ισορροπία ποσότητες SO_2, O_2 και SO_3. Η K_c της αντίδρασης: $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ είναι 4 Lmol^{-1}. Ποια είναι η τιμή της K_c για κάθε αντίδραση:

α. $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$

β. $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3(g)$

• Οι μονάδες της K_c εξαρτώνται από τη μορφή της χημικής εξίσωσης. Συνήθως όμως αυτές παραλείπονται.

• Η τιμή της K_c δεν αναφέρεται στη χημική ισορροπία (δηλ. στο χημικό φαινόμενο) που πραγματοποιείται, αλλά στη χημική εξίσωση που περιγράφει την ισορροπία. Γι' αυτό και η τιμή της αλλάζει, όταν αλλάξει ο τρόπος που γράφεται η χημική εξίσωση, ανεξάρτητα αν περιγράφεται πάντα η ίδια ισορροπία. Η K_c μιας ορισμένης χημικής εξίσωσης (με συγκεκριμένη φορά και συντελεστές) αλλάζει τιμή, μόνο αν αλλάξει η θερμοκρασία.

α. 0,25
β. 2

Εφαρμογή

Σε κλειστό δοχείο έχουμε σε ισορροπία α mol SO_2, β mol O_2 και γ mol SO_3 σε θερμοκρασία θ :

$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$, $\Delta H = -198$ kJ (εξώθερμη)

α. Προσθέτουμε ποσότητα O_2 , οπότε η ποσότητα του SO_3 ελαττώνεται.

β. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, οπότε η ποσότητα του SO_3 ελαττώνεται.

γ. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου, οπότε η ποσότητα του SO_3 ελαττώνεται.

Ποιες από τις τρεις παραπάνω προτάσεις είναι σωστές;

4.3 Σταθερά χημικής ισορροπίας K_c - K_p

Γενικά

Δύο βασικά ερωτήματα που αφορούν τη χημική αντίδραση είναι:

α. Πόσο γρήγορα ή αργά φτάνει μια χημική αντίδραση στην κατάσταση χημικής ισορροπίας;

β. Αν γνωρίζουμε την αρχική σύσταση του αντιδρώντος συστήματος, τις αρχικές δηλαδή ποσότητες των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, προς τα πού θα οδηγηθεί η αντίδραση και ποια θα είναι η τελική της σύσταση; Ποιες θα είναι δηλαδή οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων στη θέση χημικής ισορροπίας;

Την απάντηση στο πρώτο ερώτημα δίνει η χημική κινητική, ενώ το κλειδί για την απάντηση στο δεύτερο ερώτημα αποτελεί μία σταθερά, που ονομάζεται σταθερά χημικής ισορροπίας.

Σταθερά χημικής ισορροπίας - K_c

Για μια αμφίδρομη χημική αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:

$$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g)$$

αποδεικνύεται ότι στην κατάσταση χημικής ισορροπίας η παράσταση $\frac{[\Gamma]^{\gamma}[\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$ έχει μια σταθερή τιμή που συμβολίζεται με K_c. Η σταθερά αυτή ονομάζεται ***σταθερά χημικής ισορροπίας και μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία.*** Η παραπάνω σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων εκφράζει το νόμο χημικής ισορροπίας.

νόμος χημικής ισορροπίας	$K_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma}[\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$

• Η συγκέντρωση του στερεού παραλείπεται από την έκφραση της K_c, καθώς αυτή είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του.

Δηλαδή για την ισορροπία:

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

έχουμε

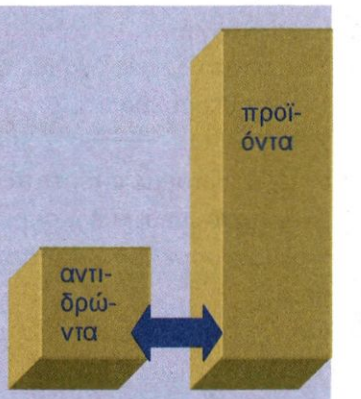
$K_c = [CO_2]$

Επίσης για την ισορροπία:

$PCl_5(l) \rightleftharpoons PCl_3(l) + Cl_2(g)$

$K_c = [Cl_2]$

Είναι προφανές ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_c τόσο μεγαλύτερο ποσοστό των αντιδρώντων μετατρέπεται σε προϊόντα, δηλαδή τόσο περισσότερο η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και όσο μικρότερη είναι η τιμή της K_c τόσο περισσότερο η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.



Αν η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας έχει μεγάλη τιμή, τότε η απόδόση της αντίδρασης είναι μεγάλη.

Κινητική απόδειξη του νόμου χημικής ισορροπίας

Έστω η αμφίδρομη αντίδραση:

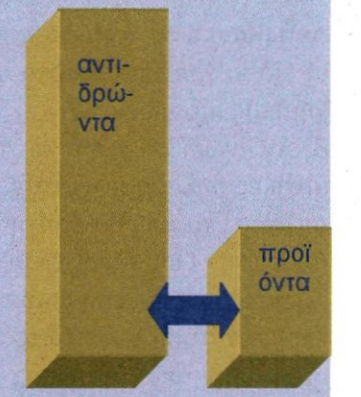
$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons A_2B(g)$$

η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο και προς τις δύο κατευθύνσεις, είναι δηλαδή απλή αντίδραση και προς τις δύο κατευθύνσεις.
Με βάση το νόμο της ταχύτητας, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι: $\upsilon_1 = k_1[A]^2[B]$,
και αντίστοιχα προς τα αριστερά είναι: $\upsilon_2 = k_2[A_2B]$.

Στην ισορροπία όμως έχουμε: $\upsilon_1 = \upsilon_2$ οπότε,

$k_1[A]^2[B] = k_2[A_2B]$ ή

$$\frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$



Αν η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας έχει μικρή τιμή ,τότε η απόδόση της αντίδρασης είναι μικρή.

Αν πάρουμε μια αντίδραση της ίδιας μορφής, που είναι όμως πολύπλοκή, δηλαδή γίνεται σε περισσότερα ενδιάμεσα στάδια :

$$\left.\begin{array}{l} 1^o \text{ στάδιο}: \ 2A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A_2 \\ 2^o \text{ στάδιο}: \ A_2 + B \underset{K_2'}{\overset{K_1'}{\rightleftharpoons}} A_2B \end{array}\right\} \rightarrow 2A + B \rightleftharpoons A_2B$$

Τότε η σταθερά χημικής ισορροπίας για κάθε στάδιο είναι :

$$K_{c_1} = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{και} \quad K_{c_2} = \frac{[A_2B]}{[A_2][B]} = \frac{k_1'}{k_2'}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη τις δύο σχέσεις έχουμε:

$$K_{c_1} \times K_{c_2} = \frac{[A_2][A_2B]}{[A]^2[A_2][B]} = \frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} = \frac{k_1k_1'}{k_2k_2'} = K_c$$

Σταθερά χημικής ισορροπίας – K_p

Αν στο σύστημα ισορροπίας συμμετέχουν αέρια, τότε ο νόμος χημικής ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις των αερίων. Η αντίστοιχη σταθερά συμβολίζεται K_p και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Δηλαδή για τη χημική εξίσωση:

Παράδειγμα 4.5

Σε δοχείο όγκου 1 L υπάρχει ποσότητα στερεού C σε ισορροπία με 4 mol CO_2 και 8 mol CO. Ποια είναι η τιμή της K_c της χημικής εξίσωσης

$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$;

ΛΥΣΗ

Τα καθαρά στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας. Η συγκέντρωση των στερεών θεωρείται σταθερή και η τιμή της είναι ενσωματωμένη στην τιμή της σταθεράς ισορροπίας. Έτσι, η σταθερά K_c της χημικής εξίσωσης

$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$

είναι:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{8}{1}\right)^2}{\frac{4}{1}} = 16$$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 1 L υπάρχει ποσότητα στερεού C σε ισορροπία με 2 mol CO_2 και 6 mol CO σε θερμοκρασία θ_1. Ποια είναι η τιμή του K_c για καθεμιά από τις παρακάτω των χημικές εξισώσεις:

α. $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$

β. $2\,CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + C(s)$

α. 18
β. 1/18

Παράδειγμα 4.6

Σε δοχείο όγκου 1 L και σε θερμοκρασία 500 ºC εισάγονται 3 mol H_2 και 3 mol I_2. Να υπολογίσετε τον αριθμό mol HI στη θέση ισορροπίας, καθώς και την απόδοση της αντίδρασης, αν η K_c της χημικής εξίσωσης $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ στους 500 ºC ισούται με 49.

ΛΥΣΗ

Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του H_2 που αντιδρά και σχηματίζουμε τον παρακάτω πίνακα. Για το x υπάρχει ο περιορισμός: $0 < x < 3$, δηλαδή ως ποσότητα θα έχει θετική τιμή και μικρότερη από τα συνολικά mol H_2 που διαθέτουμε.

ποσότητες / mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
αρχικά	3	3	-
αντιδρούν	x	x	-
παράγονται	-	-	2x
ισορροπία	3 – x	3 – x	2x

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας ισχύει ο τύπος:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{ή} \quad 49 = \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)^2}{\frac{(3-x)}{1}\frac{(3-x)}{1}} \quad \text{ή} \quad 7 = \frac{2x}{3-x} \quad \text{ή} \quad x = \frac{7}{3}$$

λύση, η οποία ικανοποιεί τον περιορισμό που θέσαμε και είναι δεκτή.

Άρα στην ισορροπία θα έχουμε $2 \cdot \frac{7}{3}$ mol HI $= \frac{14}{3}$ mol HI και η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\frac{\frac{7}{3}}{3} = \frac{7}{9} = 0{,}77$.

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 1 L και σε θερμοκρασία θ_1 εισάγονται 4 mol PCl_5 που διασπώνται μερικώς, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση. Πόσα mol Cl_2 θα έχουμε στην ισορροπία αν η K_c της αντίδρασης:

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ισούται με 9 σε θερμοκρασία θ_1.

3 mol

Παράδειγμα 4.7

Σε δοχείο όγκου 41 L εισάγονται 2 mol N_2O_4. Θερμαίνουμε στους 27 °C οπότε το N_2O_4 διασπάται μερικώς, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Το αέριο μίγμα ισορροπίας έχει ολική πίεση $P = 1{,}8$ atm. Ζητούνται:

α. Η συνολική ποσότητα σε mol ($n_{ολ}$) των ουσιών στη θέση ισορροπίας

β. Οι μερικές πιέσεις των αερίων στην ισορροπία

γ. Η τιμή της K_p της αντίδρασης.

ΛΥΣΗ

Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του N_2O_4 που αντιδρά και σχηματίζουμε τον ακόλουθο πίνακα.

ποσότητες / mol	$N_2O_4(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
αρχικά	2	-
αντιδρούν	x	
παράγονται		2x
ισορροπία	2-x	2x

Στην ισορροπία έχουμε:

$n_{ολ} = (2-x+2x)$ mol $= (2+x)$ mol

$P = 1{,}8$ atm

$V = 41$ L

$T = \theta + 273 = 300\ K$

Γράφουμε την καταστατική εξίσωση για το μίγμα και έχουμε:

$$PV = n_{ολ} \cdot R \cdot T \quad ή \quad 1{,}8\ \text{atm} \cdot 41\ \text{L} = (2+x)\ \text{mol} \cdot \frac{0{,}082\ \text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 300\ \text{K}$$

ή x = 1 και έχουμε:

(α) $n_{ολ}$ = (2+x) mol = 3 mol

(β) $p_{N_2O_4} = P \cdot \frac{n_{N_2O_4}}{n_{ολ}} = 1{,}8\ \text{atm} \cdot \frac{1}{3} = 0{,}6\ \text{atm}$

$$p_{NO_2} = P \cdot \frac{n_{NO_2}}{n_{ολ}} = 1{,}8\ \text{atm} \cdot \frac{2}{3} = 1{,}2\ \text{atm}$$

(γ) $K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \frac{(1{,}2\ \text{atm})^2}{0{,}6\ \text{atm}} = 2{,}4\ \text{atm}$

Εφαρμογή

Σε κλειστό δοχείο όγκου V = 8,2 L εισάγονται 2 mol PCl_5 και θερμαίνουμε στους 227 °C, οπότε ο PCl_5 διασπάται μερικώς σύμφωνα με την αντίδραση:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Το αέριο μίγμα ισορροπίας έχει ολική πίεση P =12,5 atm.

(α) Ποιες είναι οι μερικές πιέσεις των τριών αερίων στην ισορροπία;

(β) Ποια είναι η τιμή της K_p της αντίδρασης;

p_{Cl_2} =2,5 atm, K_p = 5/6

Παράδειγμα 4.8

Σε δοχείο όγκου V = 20 L εισάγονται στους 500 °C 4 g H_2, 508 g I_2 και 1024 g HI. Να διερευνήσετε αν το σύστημα είναι σε ισορροπία. Αν όχι, προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση και ποιες θα είναι οι ποσότητες των αερίων στη θέση ισορροπίας; Δίνεται ότι, η K_c της παρακάτω αντίδρασης στους 500 °C είναι 9.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε τον αριθμό mol των τριών αερίων στην αρχική κατάσταση:

$n_{H_2} = \frac{4}{2}\ \text{mol} = 2\ \text{mol} \quad (M_{rH2} = 2)$

$n_{I_2} = \frac{508}{254}\ \text{mol} = 2\ \text{mol} \quad (M_{rI_2} = 2 \cdot 127 = 254)$

$n_{HI} = \frac{1024}{128}\ \text{mol} = 8\ \text{mol} \quad (M_{rHI} = 1 + 127 = 128)$

Υπολογίζουμε την τιμή του κλάσματος:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

στην αρχική κατάσταση, ώστε να διερευνήσουμε προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση:

$$Q_c = \frac{\left(\frac{8}{20}\right)^2}{\frac{2}{20}\cdot\frac{2}{20}} = 16$$

Διαπιστώνουμε ότι $Q_c > K_c$, συνεπώς το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση ισορροπίας και μάλιστα η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά μέχρις ότου το κλάσμα πάρει την τιμή $Q_c' = K_c$. Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του HI που αντιδρά και σχηματίζουμε το σχετικό πίνακα.

ποσότητες / mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	2	2	8
αντιδρούν			x
παράγονται	x/2	x/2	
ισορροπία	2 + x/2	2 + x/2	8-x

Στην ισορροπία:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_c \quad ή \quad \frac{\left(\frac{8-x}{20}\right)^2}{\frac{2+\frac{x}{2}}{20}\cdot\frac{2+\frac{x}{2}}{20}} = 9 \quad ή \quad x = 0{,}8\,\text{mol}$$

Η σύσταση του μίγματος στην ισορροπία είναι: 7,2 mol HI, 2,4 mol H_2 και 2,4 mol I_2.

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 10 L, εισάγουμε 0,6 mol N_2, 0,4 mol H_2 και 0,4 mol NH_3 σε θερμοκρασία 375 °C. Αν η K_c της αντίδρασης:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

στους 375 °C είναι ίση με 1,2, να διερευνήσετε αν το σύστημα είναι σε ισορροπία και αν όχι, προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση.

Παράδειγμα 4.9

Σε δοχείο όγκου 1 L που περιέχει σε ισορροπία 0,8 mol SO_2, 0,1 mol NO_2, 0,6 mol SO_3 και 0,4 mol NO προσθέτουμε 0,3 mol NO_2. Τι θα συμβεί στην ισορροπία και ποια θα είναι η ποσότητα του NO_2 στην τελική ισορροπία;

Δίνεται η ισορροπία: $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$.

ΛΥΣΗ

Αφού στην ισορροπία προστέθηκε NO_2, η αντίδραση σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier θα προχωρήσει προς τα δεξιά, οπότε η ποσότητα του NO_2 ελαττώνεται. Σχηματίζουμε τον παρακάτω πίνακα:

Ποσότητες /mol	$SO_2(g)$ +	$NO_2(g)$ ⇌	$SO_3(g)$ +	$NO(g)$
αρχική ισορροπία	0,8	0,1	0,6	0,4
προσθέτουμε	-	0,3	-	-
αντιδρούν	x	x	-	-
σχηματίζονται	-	-	x	x
τελική ισορροπία	0,8–4	0,4–x	0,6+x	0,4+x

Από την αρχική ισορροπία υπολογίζουμε την K_c:

$$K_c = \frac{[SO_3][NO]}{[SO_2][NO_2]} = \frac{\frac{0,6}{V} \cdot \frac{0,4}{V}}{\frac{0,8}{V} \cdot \frac{0,1}{V}} = 3$$

όπου V ο όγκος του δοχείου σε L.

Αφού η θ παραμένει σταθερή, η K_c δε μεταβάλλεται και στην τελική ισορροπία έχουμε:

$$K_c = 3 = \frac{\frac{0,6+x}{V} \cdot \frac{0,4+x}{V}}{\frac{0,8-x}{V} \cdot \frac{0,4-x}{V}} = 3$$

Η δεκτή λύση είναι x = 0,17, οπότε στην τελική ισορροπία έχουμε (0,4–0,17) mol = 0,23 mol NO_2.

Εφαρμογή

Σε δοχείο 2 L έχουμε σε ισορροπία 4 mol PCl_5, 2 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2. Προσθέτουμε 4 mol PCl_5. Ποιες οι ποσότητες όλων των αερίων στη νέα ισορροπία;

Δίνεται η ισορροπία: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

6,94 mol, 3,06 mol, 9,06 mol

Παράδειγμα 4.10

Σε δοχείο όγκου 2 L έχουμε σε ισορροπία 8 mol PCl_5, 4 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2. Διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου και διατηρούμε τη θερμοκρασία σταθερή. Πόσα mol Cl_2 θα έχουμε στη νέα ισορροπία;

Δίνεται η εξίσωση ισορροπίας: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

ΛΥΣΗ

Η αύξηση του όγκου του δοχείου ελαττώνει την πίεση του μίγματος. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όπου υπάρχουν περισσότερα mol αερίων σωμάτων. Ονομάζουμε x mol την ποσότητα PCl_5 που αντιδρά και συμπληρώνουμε τον ακόλουθο πίνακα:

Ποσότητες /mol	$PCl_5(g)$ ⇌	$PCl_3(g)$ +	$Cl_2(g)$
αρχική ισορροπία	8	4	8
αντιδρούν	x	-	-
σχηματίζονται	-	x	x
τελική ισορροπία.	8–x	4+x	8+x

Από την αρχική ισορροπία υπολογίζουμε την τιμή της K_c:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{4}{2}\cdot\frac{8}{2}}{\frac{8}{2}} = 2$$

Η θερμοκρασία μένει σταθερή, άρα και η K_c. Στην τελική ισορροπία από την τιμή της K_c υπολογίζουμε: $K_c = 2 = \frac{\frac{4+x}{4}\cdot\frac{8+x}{4}}{\frac{8-x}{4}}$ ή $x = 1{,}49$ η μόνη δεκτή λύση που ικανοποιεί τον περιορισμό $0<x<8$. Επομένως το Cl_2 στην τελική ισορροπία θα είναι: (8+1,49) mol = 9,49 mol.

Εφαρμογή

Σε ένα δοχείο που έχει όγκο $V_1 = 3$ L βρίσκονται σε ισορροπία 2 mol N_2O_4 και 1 mol NO_2, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

α. Να βρείτε την τιμή της K_c

β. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου σε $V_2 = 16$ L. Τι θα συμβεί; Πόσα mol από κάθε αέριο θα υπάρχουν στο δοχείο, όταν αποκατασταθεί και πάλι η χημική ισορροπία;

1,5 mol N_2O_4, 2 mol NO_2

Παράδειγμα 4.11

Σε δοχείο όγκου 10 L εισάγονται 1 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 450 °C. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας στους 450 °C, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ η ποσότητα του H_2 γίνεται 0,4 mol.

α. Ποια είναι η τιμή της K_c στους 450 °C;

β. Στη συνέχεια το μίγμα ισορροπίας θερμαίνεται στους 600 °C, στη νέα κατάσταση χημικής ισορροπίας, η ποσότητα του H_2 γίνεται 0,2 mol. Να βρεθεί η τιμή της K_c στη νέα ισορροπία , στους 600 °C.

γ. Να βρεθεί αν η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ΛΥΣΗ

α. Η ποσότητα του H_2 που αντιδρά στους 450 °C είναι προφανώς (1–0,4) mol = 0,6 mol. Σχηματίζουμε το γνωστό πίνακα:

ποσότητα /mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
αρχικά	1	1	-
αντιδρούν	0,6	0,6	-
σχηματίζονται	-	-	1,2
ισορροπία	0,4	0,4	1,2

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους 450 °C:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{12}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,4}{10}\right)\left(\frac{0,4}{10}\right)} = 9$$

β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όπως φαίνεται από την εκφώνηση, και αντιδρούν (0,4–0,2) mol H_2. Μετά από αυτή την παρατήρηση σχηματίζουμε πάλι τον αντίστοιχο πίνακα:

ποσότητες /mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
αρχικά	0,4	0,4	1,2
αντιδρούν	0,2	0,2	-
σχηματίζονται	-	-	0,4
ισορροπία	0,2	0,2	1,6

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους 600 °C:

$$K_c' = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{16}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,2}{10}\right)\left(\frac{0,2}{10}\right)} = 64$$

γ. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η αντίδραση σχηματισμού του HI μετατοπίζεται προς τα δεξιά, άρα σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη.

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 3 L στους θ °C, ισορροπούν 5 mol N_2, 4 mol H_2 και 12 mol NH_3, σύμφωνα με την αντίδραση:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

Αν αυξηθεί η θερμοκρασία, το N_2 στη νέα ισορροπία βρίσκεται 5,5 mol.

α. Ποια είναι η σύσταση του μίγματος στη νέα ισορροπία;

β. Ποια η νέα τιμή της K_c;

γ. Η σύνθεση της NH_3 είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;

Γνωρίζεις ότι...

Το φαινόμενο του «θερμοκηπίου» και οι ωκεανοί

Κατά τη διάρκεια των επερχομένων δεκαετιών και αιώνων, το κλίμα της γης αναμένεται να αντιμετωπίσει μία μάλλον απρόσμενη αλλαγή που θα οφείλεται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Με κύρια αιτία την καύση των *απολιθωμένων καυσίμων* (πετρέλαιο, κάρβουνο), η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αυξάνει σταθερά. Το διοξείδιο του άνθρακα, ως γνωστό, απορροφά μέρος από τη θερμότητα που ανακλάται από την επιφάνεια της γης, προς το διάστημα. Έτσι, η *αύξηση της συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο ανυψώνει τη μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της γης*. Αυτό θα επιφέρει απρόσμενες αλλαγές στις κλιματολογικές ισορροπίες του πλανήτη μας.

Ένας αριθμός ερευνητών προσπάθησε να προβλέψει το επίπεδο της αύξησης του CO_2 για τον επόμενο αιώνα. Οι προβλέψεις τους καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα πιθανοτήτων και υποθέσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί αφενός μεν δεν μπορεί να γίνει ασφαλής πρόβλεψη της ποσότητας των καυσίμων που θα καταναλωθούν τα επόμενα 100 χρόνια, αφετέρου δεν μπορούμε με ακρίβεια να υπολογίσουμε τις ποσότητες του CO_2 που μπορούν να απορροφηθούν από τους ωκεανούς την ίδια περίοδο.

Το τελευταίο αυτό θέμα, της απορρόφησης δηλαδή CO_2 από την θάλασσα, δεν είναι τίποτα άλλο παρά μία εφαρμογή της ***αρχής του Le Chatelier*** σε επίπεδο όμως υδρογείου σφαίρας. Το συμπέρασμα δε στο οποίο καταλήγουν οι επιστήμονες είναι ότι, το CO_2 θα έχει την ίδια δυσμενή επίδραση τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στους ωκεανούς.

Ανάμεσα στις άλλες ισορροπίες που επικρατούν στους ωκεανούς, ιδιαίτερη σημασία έχουν εκείνες που καθορίζουν την καταβύθιση ή αναδιάλυση του $CaCO_3$ το οποίο μεταξύ των άλλων αποτελεί βασικό συστατικό του κελύφους πολλών θαλασσίων οργανισμών όπως κοράλλια, στρείδια, κλπ. Αυτό βέβαια πέρα από το γεγονός ότι το $CaCO_3$ συνιστά βασικό συστατικό των ασβεστολιθικών αποθέσεων και βράχων πολλών θαλασσίων και υποθαλάσσιων περιοχών.

Οι ισορροπίες αυτές, είναι: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ (1)

και $CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-$ (2)

Έτσι, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του CO_2 η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (αρχή του Le Chatelier), οπότε *μειώνεται η συγκέντρωση των* CO_3^{2-}. Τα τελευταία μετατοπίζουν την (1) προς τα δεξιά *προκαλώντας αναδιάλυση των ασβεστολιθικών αποθέσεων*. Αυτό θα έχει σοβαρότατες συνέπειες στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Οι σχετικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι αν ο θαλάσσιος βυθός αποτελείται μόνο από $CaCO_3$ και διαλυθεί από αυτόν ένα ύψος 3 cm, τότε στα επόμενα 1500 χρόνια θα ***μειωθεί*** η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα κατά 30% χωρίς μάλιστα να αλλάξει το pH της θάλασσας (~ 8,5).

Βλέπει δηλαδή κανείς ότι η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από τους ωκεανούς μπορεί να «λύνει» από την μία πλευρά το θέμα του θερμοκηπίου, από την άλλη όμως δημιουργεί ένα εξίσου μεγάλο πρόβλημα, όπως είναι η αναδιάλυση των ασβεστολιθικών αποθέσεων και των κελυφών των θαλασσίων οργανισμών. Μία τέτοια μαζική εξαφάνιση τέτοιων οργανισμών από τις ακτές και τους υποθαλάσσιους χώρους έχει ίσως μεγαλύτερη σημασία από την τυχόν αύξηση του CO_2 στην ατμόσφαιρα και πρέπει με ιδιαίτερη προσοχή να μελετηθεί και ν' αντιμετωπιστεί.

Ανακεφαλαίωση

1. Η κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι μια δυναμική ισορροπία κατά την οποία οι ταχύτητες των δύο αντιθέτων αντιδράσεων εξισώνονται.
2. Αντιδράσεις που καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας ονομάζονται αμφίδρομες αντιδράσεις.
3. Όταν τα αντιδρώντα και προϊόντα σε μια χημική ισορροπία είναι στην ίδια φάση η ισορροπία ονομάζεται ομογενής, σε αντίθετη περίπτωση ονομάζεται ετερογενής.
4. Απόδοση μιας αντίδρασης είναι ο λόγος της ποσότητας ενός προϊόντος που σχηματίζεται πρακτικά, προς την ποσότητα που θα σχηματιζόταν αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη.
5. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας είναι: α. η συγκέντρωση των αντιδρώντων ή προϊόντων, β. η πίεση και γ. η θερμοκρασία.
6. Αρχή Le Chatelier: Όταν μεταβάλλουμε ένα από τους συντελεστές ισορροπίας η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε.
7. Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση. Αύξηση της πίεσης, η οποία συντελείται με ελάττωση όγκου, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που ελαττώνεται ο αριθμός των mol των αερίων. Αύξηση της συγκέντρωσης μιας ουσίας που μετέχει στην ισορροπία μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που καταναλίσκεται η ουσία αυτή.
8. Κριτήριο για την κατεύθυνση προς την οποία θα γίνει η αντίδραση είναι η σχέση Q_c με K_c.

   Αν $Q_c = K_c$ τότε η αντίδραση είναι σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

   Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά.

   Αν $Q_c > K_c$ τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά.
9. Η σχέση που συνδέει το K_c με το K_p είναι : $K_p=K_c\cdot(RT)^{\Delta n}$.

Λέξεις – κλειδιά

Χημική Ισορροπία

Αμφίδρομη αντίδραση

Ομογενής ισορροπία

Ετερογενής ισορροπία

Απόδοση αντίδρασης

Αρχή Le Chatelier

Σταθερά χημικής ισορροπίας

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι σημαίνει ότι η χημική ισορροπία είναι δυναμική ισορροπία;

2. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αμφίδρομες;

3. Τι ονομάζεται ομογενής ισορροπία και τι ετερογενής; Δώστε ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση.

4. Τι είναι απόδοση αμφίδρομης αντίδρασης;

5. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας;

6. Τι λέει η αρχή Le Chatelier;

7. Προς τα πού θα μετατοπιστεί η ισορροπία στην αμφίδρομη αντίδραση $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \quad \Delta H < 0$

α. αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία;

β. αν ελαττώσουμε τον όγκο του δοχείου που περιέχει τα αέρια ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία;

γ. Αν προσθέσουμε στο μίγμα ισορροπίας H_2;

8. Με τι μονάδες μετράμε την K_c και την K_p της χημικής εξίσωσης:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$;

9. Ποια σχέση συνδέει την K_c, την K_p και την απόλυτη θερμοκρασία T στην προηγούμενη χημική εξίσωση;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Χημική Ισορροπία - Απόδοση

10. Ποιες από τις παρακάτω ισορροπίες είναι ομογενείς και ποιες ετερογενείς;

α. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

β. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

γ. $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

δ. $NH_4^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + HF(aq)$

11. Να συμπληρώσετε τα κενά στις επόμενες προτάσεις:

α. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας συνυπάρχουν ποσότητες από όλα τα …… και ……, χωρίς οι ποσότητές τους να …… με την πάροδο του χρόνου, εφόσον οι συνθήκες παραμένουν σταθερές.

β. Η χημική ισορροπία είναι …… και όχι στατική. Αυτό σημαίνει ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και με την …… ταχύτητα.

γ. Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγουν σε κατάσταση ..... ονομάζονται ..... αντιδράσεις.

δ. Ομογενή ισορροπία έχουμε όταν τα αντιδρώντα και ..... βρίσκονται σε ..... φάση. Ετερογενή ισορροπία έχουμε όταν τα ..... και τα προϊόντα βρίσκονται ..... από μία φάσεις.

12. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις που αφορούν τη χημική ισορροπία είναι λάθος;

α. Στην κατάσταση ισορροπίας οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων που εκφράζουν τις δύο αντίθετες φορές είναι ίσες.

β. Στην κατάσταση ισορροπίας οι ποσότητες όλων των σωμάτων που είναι παρόντα, είναι ίσες.

γ. Η κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι μια δυναμική ισορροπία.

13. Δίνεται η ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$.

Προσθέτουμε σε κενό δοχείο ίσο αριθμό mol B και Γ και καθόλου Α. Στην ισορροπία θα έχουμε οπωσδήποτε:

α. [A] = [B] β. [B] = [Γ]

γ. [A] < [Γ] δ. [B] > [Γ]

14. Δίνεται η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

Σε δοχείο προσθέτουμε ίσο αριθμό mol N_2 και H_2. Στην ισορροπία, ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι οπωσδήποτε σωστή;

α. $[H_2] > [NH_3]$ β. $[N_2] > [H_2]$

γ. $[H_2] > [N_2]$ δ. $[NH_3] > [N_2]$

15. Να συμπληρώσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Οι μονόδρομες αντιδράσεις έχουν πάντοτε μεγάλη ταχύτητα και οι αμφίδρομες έχουν πάντοτε μικρή ταχύτητα.

β. Η απόδοση μιας αμφίδρομης αντίδρασης είναι πάντοτε μικρότερη του 1.

γ. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων είναι πάντοτε ίσες μεταξύ τους.

δ. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας εφόσον οι συνθήκες παραμένουν σταθερές, οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων και προϊόντων παραμένουν σταθερές.

16. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου 2 L εισάγουμε 4 mol PCl_5 και θερμαίνουμε στους 200 °C οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Αν η απόδοση είναι α = 60%, να βρείτε:

α. τις ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία

β. τις συγκεντρώσεις των τριών αερίων στην ισορροπία

α. 2,4 mol Cl_2
β. c_{Cl_2}=1,2 M

* **17.** Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου V = 41 L εισάγουμε 29,7 g φωσγενίου $COCl_2$ και θερμαίνουμε στους 227 °C, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

στην κατάσταση χημικής ισορροπίας έχουμε 4,2 g CO. Ζητούνται:

α. οι ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία.

β. η απόδοση της αντίδρασης

γ. η πίεση κάθε αερίου στην ισορροπία

δ. η ολική πίεση του μίγματος των τριών αερίων στην ισορροπία.

α. 0,15 mol $COCl_2$
β. 50%
γ. p_{Cl_2}=0,15 atm
δ. P = 0,45 atm

*** 18.** Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου V = 0,82 L εισάγουμε 0,04 mol N_2O_4 και θερμαίνουμε στους 127 °C, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Σε σταθερή θερμοκρασία (θ = 127 °C) και στην ισορροπία η ολική πίεση είναι 2 atm.

α. Πόσα mol από κάθε αερίο υπάρχουν στην ισορροπία;

β. Ποια η μερική πίεση κάθε αερίου στην ισορροπία;

γ. Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του N_2O_4, ποια είναι δηλαδή η απόδοση της αντίδρασης;

α. 0,02 mol NO_2
β. p_{NO_2}=0,8 atm
γ. 25%

*** 19.** Σε κλειστό δοχείο εισάγουμε ποσότητα CO_2 και θερμαίνουμε στους 1127 °C, οπότε διασπάται το CO_2 κατά 50% σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$$

Στην ισορροπία, ποια από τις ακόλουθες σχέσεις ισχύει;

α. $p_{CO_2} = p_{CO} = p_{O_2}$ γ. $p_{CO_2} = p_{CO} = 2p_{O_2}$

β. $p_{O_2} = 2p_{CO} = p_{CO_2}$ δ. $p_{CO_2} = 2p_{CO} = 2p_{O_2}$

β. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας – Αρχή Le Chatelier

20. Να συμπληρώσετε τα κενά στις προτάσεις:

α. Όταν μεταβάλλουμε ένα από τους ..... ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να ..... τη μεταβολή που επιφέραμε.

β. Μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη που ..... θερμότητα, δηλαδή ΔH είναι ..... του μηδενός.

γ. Μεταβολή της πίεσης που γίνεται με μεταβολή του ..... του δοχείου επηρεάζει τη θέση ισορροπίας υπό την προϋπόθεση α. να μετέχουν στην ισορροπία ..... σώματα και β. να παρατηρείται ..... του αριθμού των mol των ..... . Αύξηση της πίεσης (σε σταθερή θερμοκρασία) μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που προκαλεί ..... του αριθμού των mol των αερίων.

21. Δίνεται η ισορροπία

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H < 0.$$

Προς τα πού θα μετατοπιστεί η ισορροπία αν:

α. Αυξήσουμε τη θερμοκρασία

β. Αυξήσουμε την πίεση ελαττώνοντας τον όγκο του δοχείου.

γ. Προσθέσουμε στο δοχείο CO.

22. Να σημειώσετε με Σ τις σωστές από τις επόμενες προτάσεις και με Λ τις λανθασμένες.

α. Η ισορροπία $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ δεν επηρεάζεται αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία.

β. Όταν αυξάνουμε τη θερμοκρασία αυξάνει η απόδοση μιας εξώθερμης αντίδρασης.

γ. Προσθήκη καταλύτη αυξάνει την απόδοση της εξώθερμης αντίδρασης.

23. Δίνονται οι ισορροπίες που περιγράφονται από τις αντιδράσεις:

α. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

β. $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

γ. $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$

δ. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

Σε ποιες από αυτές τις ισορροπίες όταν αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου διαταράσσεται η ισορροπία και προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση ώστε να αναιρεθεί η μεταβολή;

24. Δίνεται η ισορροπία $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $\Delta H = -45$ kcal. Ποια από τις επόμενες μεταβολές σε ένα μίγμα ισορροπίας SO_2, O_2 και SO_3 θα προκαλέσει αύξηση της ποσότητας του SO_3;

α. Αύξηση της θερμοκρασίας.

β. Ελάττωση του όγκου του δοχείου σε T = σταθερή.

γ. Αφαίρεση ποσότητας O_2 από το δοχείο (V και T σταθερά).

δ. Προσθήκη αδρανούς αερίου, π.χ. He (με V και T σταθερά).

25. Ποιες από τις ακόλουθες ισορροπίες δε θα διαταραχθούν αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία;

α. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

β. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

γ. $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$

δ. $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

ε. $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

26. Για την εξώθερμη αντίδραση:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \quad \Delta H<0$$

α. πώς η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την ταχύτητα και πώς την απόδοση της αντίδρασης;

β. πώς η αύξηση της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα και πώς την απόδοση της αντίδρασης;

γ. K_c-K_p

27. Δίνεται η ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$. Η σωστή έκφραση για την K_c είναι:

α. $\frac{[\Gamma]}{[A][B]}$ β. $\frac{[\Gamma]^2}{[A]^2[B]}$ γ. $\frac{[\Gamma]^2}{[A]^2+[B]}$ δ. $\frac{[2\Gamma]}{[2A]^2[B]}$

28. Δίνεται η ισορροπία: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(s) + \Delta(g)$. Η σωστή έκφραση για την K_c είναι:

α. $\frac{[2\Gamma]^2[\Delta]}{[A][2B]^2}$ β. $\frac{[2\Gamma]+[\Delta]}{[A]+[2B]}$ γ. $\frac{[\Delta]}{[A][B]^2}$ δ. $\frac{[\Gamma]^2[\Delta]}{[A][B]^2}$.

29. Σε δοχείο όγκου 2 L βρίσκονται σε ισορροπία 0,8 mol SO_2, 0,2 mol O_2 και 1,4 mol SO_3. Να βρεθεί η τιμή της K_c της χημικής εξίσωσης:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g).$$

30,625

30. Σε δοχείο όγκου 0,5 L βρίσκονται σε ισορροπία 1 mol A, 2 mol B, και 3 mol Γ. Ποια είναι η τιμή της K_c της χημικής εξίσωσης $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$;

4,5

31. Η K_c της αντίδρασης $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ στους 360 °C είναι K_c=1,25. Ποια είναι η K_c της $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ στους 360 °C.

0,8

32. Σε δοχείο βρίσκονται σε ισορροπία 5 mol NO_2, 2 mol NO και 5 mol O_2. Αν η K_c της αντίδρασης: $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ είναι 0,2 mol/L, να βρεθεί ο όγκος του δοχείου.

4 L

33. Δίνεται η ισορροπία: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ $\Delta H > 0$ (ενδόθερμη). Ποιες από τις παρακάτω μεταβολές θα ελαττώσουν την τιμή της K_c:

α. Προσθήκη ποσότητας N_2O_4

β. Ελάττωση της θερμοκρασίας

γ. Προσθήκη καταλύτη

δ. Διπλασιασμός του όγκου του δοχείου.

34. Σε δοχείο όγκου 2 L βάζουμε 4 mol N_2 και 10 mol H_2. Στην ισορροπία έχουμε 6 mol NH_3. Ποια είναι η απόδοση και ποια είναι η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας της χημικής εξίσωσης:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g);$$

90%, K_c=144

35. Σε δοχείο όγκου 1 L βάζουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2 και θερμαίνουμε σε θερμοκρασία θ. Πόσα mol HI θα σχηματιστούν, αν στη θερμοκρασία αυτή η K_c της χημικής εξίσωσης $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ισούται με 49;

14/9

*** 36.** Στους 200 °C η K_c της αντίδρασης:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +124\ kJ$$

έχει την αριθμητική τιμή $8 \cdot 10^{-3}$.

α. Να γράψετε την έκφραση της K_c για την αντίδραση.

β. Ποιες είναι οι μονάδες της K_c;

γ. Ποια είναι η αριθμητική τιμή και οι μονάδες της K_c της αντίστροφης αντίδρασης: $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ στους 200 °C;

δ. Πώς θα μεταβληθούν οι ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία:

i. Αν προσθέσουμε νέα ποσότητα PCl_5;

ii. Αν αυξηθεί η πίεση με ελάττωση του όγκου σε σταθερή θερμοκρασία;

iii. Αν αυξηθεί η θερμοκρασία;

iv. Πώς μεταβάλλεται η K_c σε κάθε μία από τις προηγούμενες μεταβολές;

37. Όταν διαλύουμε φρουκτόζη (οπωροσάκχαρο) ή γλυκόζη (σταφυλοσάκχαρο) στο νερό αποκαθίσταται η ισορροπία:

φρουκτόζη(aq) $\rightleftharpoons$ γλυκόζη(aq) (1)

Ένας χημικός παρασκεύασε στους 25 °C ένα διάλυμα φρουκτόζης 0,25 M. Στην ισορροπία βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της φρουκτόζης ελαττώθηκε σε 0,15 M.

α. Να βρείτε την K_c της (1).

β. Πόσο % της φρουκτόζης μετατράπηκε σε γλυκόζη;

α. 0,67, β. 40%

38. Η K_c της χημικής εξίσωσης $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ στους 300 °C ισούται με 4.

α. Σε κενό δοχείο βάζουμε 1 mol CO και 1 mol H_2O, στους 300 °C. Πόσα mol H_2 θα σχηματιστούν και ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;

β. Αν βάζαμε 1 mol CO και 1,6 mol H_2O στους 300 °C, πόσα mol H_2 θα σχηματίζονταν και ποια είναι η απόδοση;

α. 2/3, 66,67%
β. 0,8, 80%

*** 39.** Σε κλειστό δοχείο και σε ορισμένη θερμοκρασία εισάγουμε 1 mol CO και 1 mol H_2O. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \quad (1)$$

παραμένει χωρίς να αντιδράσει 1/3 mol CO.

α. Να υπολογίσετε τη σταθερά ισορροπίας, K_c, της (1).

β. Πόσα επιπλέον mol υδρατμών πρέπει να προστεθούν στο αρχικό μίγμα και στην ίδια θερμοκρασία, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει 80%;

α. $K_c = 4$, β. 0,6 mol

Δύο λύσεις: 3,2 mol ή 1,25 mol

**** 40.** Η K_c της $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$ ισούται με 4. Σε κενό δοχείο βάζουμε 2 mol A. Πόσα mol από το B πρέπει να βάλουμε για να αντιδράσουν τα σώματα με απόδοση 80%;

*** 41.** Σε κενό δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία θ εισάγουμε 1 mol αερίου A και 1 mol αερίου B, οπότε γίνεται η αντίδραση:

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$ με απόδοση 60%. Σε άλλο κενό δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία θ εισάγουμε 1 mol του A και 2 mol του B. Η νέα απόδοση της αντίδρασης θα είναι:

α. 60% β. μεγαλύτερη από 60% γ. μικρότερη από 60%
δ. εξαρτάται.

42. Σε δοχείο όγκου 1 L που περιέχει σε ισορροπία 0,8 mol SO_2, 0,1 mol NO_2, 0,6 mol SO_3 και 0,4 mol NO προσθέτουμε 0,3 mol NO_2. Τι θα συμβεί και ποια θα είναι η ποσότητα του NO_2 στην τελική ισορροπία;
Δίνεται η ισορροπία: $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$.

0,23 mol NO_2

43. Σε δοχείο 2 L έχουμε σε ισορροπία 4 mol PCl_5, 2 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2. Προσθέτουμε 4 mol PCl_5. Ποιες οι ποσότητες όλων των αερίων στη νέα ισορροπία; Δίνεται η ισορροπία: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

6,94 mol PCl_5

44. Σε δοχείο έχουμε σε ισορροπία 2 mol SO_2, 4 mol NO_2, 8 mol SO_3 και 3 mol NO.
α. Ποια είναι η K_c της χημικής εξίσωσης
$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$
στην παραπάνω θερμοκρασία;
β. Πόσα mol SO_2 πρέπει να προσθέσουμε στην αρχική ισορροπία και σε σταθερή θερμοκρασία, ώστε η ποσότητα του NO να αυξηθεί κατά 1 mol;

β. 3 mol

45. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου 4,1 L βάζουμε 46 g N_2O_4 και θερμαίνουμε στους 27 °C, οπότε το N_2O_4 διασπάται μερικώς σύμφωνα με την αντίδραση: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.
Πόσα mol NO_2 θα σχηματιστούν αν η θερμοκρασία είναι σταθερή και η K_p της αντίδρασης είναι ίση με 2 atm;
Δίνεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων R=0,082 L·atm/mol·K.

1/3 mol NO_2

46. Σε κλειστό δοχείο που έχει όγκο 0,224 L βάζουμε 0,01 mol $COCl_2$ και θερμαίνουμε στους 273 °C, οπότε το $COCl_2$ διασπάται μερικώς σε CO και Cl_2, και η τελική πίεση γίνεται 3,5 atm. Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης και ποια η τιμή της K_p της χημικής εξίσωσης:
$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$, στους 273 °C;

75%, K_p=4,5

47. Στους 817 °C η αντίδραση CO_2 με περίσσεια στερεού C γίνεται με απόδοση 62%. Η ολική πίεση στην κατάσταση ισορροπίας είναι 3,24 atm. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε αερίου στην κατάσταση χημικής ισορροπίας και ποια είναι η K_p της χημικής εξίσωσης
$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$;

P_{CO}=2,48 atm
K_p=8,09 atm

48. Δοχείο περιέχει 0,8 mol SO_2, 0,1 mol NO_2, 0,6 mol SO_3 και 0,4 mol NO σε ισορροπία:
$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$.
Πόσα mol NO πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία, ώστε να μπορεί να αυξηθεί η ποσότητα του NO_2 κατά 0,2 mol;

2,05 mol

* **49.** Σε δοχείο όγκου 2 L στους 1800 °C περιέχονται σε χημική ισορροπία 0,3 mol CO_2, 0,3 mol H_2, 0,6 mol CO και 0,6 mol H_2O.
α. Να βρεθεί η K_c της εξίσωσης

$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ στους 1800 °C.

β. Πόσα mol CO_2 πρέπει να προσθέσουμε στην αρχική ισορροπία, ώστε η συγκέντρωση του CO να γίνει 0,35 M;

α. 4, β. 0,4125 mol

*** 50.** Σε δοχείο όγκου 2 L περιέχονται σε ισορροπία 4 mol SO_3, 4 mol SO_2 και 0,5 mol O_2 στους 227 °C σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

Θερμαίνουμε το μίγμα στους 427 °C, οπότε μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας διαπιστώσαμε ότι περιέχονται στο δοχείο συνολικά 9 mol αερίων.

α. Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c στους 227 °C.

β. Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c στους 427 °C.

γ. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

α. ¼ , β. 25/18, γ. ενδόθερμη

Γενικά Προβλήματα

*** 51.** Δίνεται η ισορροπία: $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$. Σε δοχείο όγκου 25 L προσθέτουμε 0,3 mol NO, 0,2 mol Cl_2 και 0,5 mol NOCl. Στην ισορροπία έχουμε τελικά 0,6 mol NOCl.

i. Ο αριθμός των mol του Cl_2 στην ισορροπία είναι:

α. 0,2, β. 0,1, γ. 0,15, δ. 0,25.

ii. Αν αυξηθεί ο όγκος του δοχείου στα 50 L:

α. Θα αυξηθεί ο αριθμός των mol του NOCl;

β. Θα αυξηθεί ο αριθμός των mol του Cl_2;

γ. Δεν θα μεταβληθεί η ποσότητα του NOCl;

iii. Η τιμή της K_c είναι:

α. $1,5 \cdot 10^3$, ή β. $2,5 \cdot 10^3$, ή γ. $2 \cdot 10^{-1}$ δ. $9 \cdot 10^2$

**** 52.** Σε κενό δοχείο όγκου 10 L εισάγονται 0,5 mol H_2 και 0,5 mol I_2, τα οποία θερμαίνονται στους 448 °C. Στη θερμοκρασία αυτή, για τη χημική αντίδραση $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ η σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c είναι 64. Να υπολογίσετε:

α. τη σταθερά της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης τη σχετική με τις μερικές πιέσεις (K_p) στην ίδια θερμοκρασία (448 °C).

β. τη σύσταση του μίγματος στους 448 °C μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας.

γ. την ολική πίεση που ασκείται στο δοχείο, όταν η θερμοκρασία ανέλθει στους 727 °C.

Δίνεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων R=0,082 L·atm/mol·K.

K_p = 64, β. 0,8 mol HI, γ. 8,2 atm

**** 53.** Σήμερα το υδρογόνο παρασκευάζεται από το φυσικό αέριο με την ακόλουθη ενδόθερμη αντίδραση:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \quad (1) \quad \Delta H > 0.$$

i. Να γράψετε την έκφραση της K_p για την αντίδραση (1)

ii. Πώς μεταβάλλεται η K_p της (1);

α. Με αύξηση της πίεσης

β. Με αύξηση της θερμοκρασίας

γ. Με χρήση καταλύτη

iii. Αν σε μίγμα ισορροπίας των τεσσάρων αερίων κάνουμε τις εξής επεμβάσεις τι θα συμβεί;

α. Αυξάνουμε την πίεση με ελάττωση όγκου.

β. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία.

γ. Χρησιμοποιούμε καταλύτη.

54. Στους 817 °C η αναγωγή του CO_2 σε CO με περίσσεια γραφίτη έχει K_p=10 atm.

α. Αν βάλουμε αρχικά x mol CO_2 και η ολική πίεση στην ισορροπία είναι 4 atm, ποια είναι η περιεκτικότητα σε mol του τελικού αερίου μίγματος;

β. Ποια πρέπει να είναι η τιμή της ολικής πίεσης για να περιέχει το τελικό μίγμα 6% σε mol CO_2; Δίνεται: $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$.

α. 23,46% CO_2,
β. 0,68 atm

55. Σε κενό δοχείο όγκου 41 L εισάγουμε 6 mol $CaCO_3$ και θερμαίνουμε στους 1227 °C, οπότε το $CaCO_3$ διασπάται όπως δείχνει η αντίδραση:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Η K_p αυτής της αντίδρασης στους 1227 °C είναι ίση με 9 atm.

α. Πόσα mol $CaCO_3$ θα διασπαστούν;

β. Αν σε άλλο δοχείο όγκου 123 L εισάγουμε 6 mol $CaCO_3$ και θερμάνουμε στους 1227 °C τι θα συμβεί;

γ. Ποιος είναι ο ελάχιστος όγκος για το δοχείο, ώστε όταν θερμάνουμε 6 mol $CaCO_3$ στους 1227 °C να διασπαστούν όλα;

(Θεωρούμε ότι ο όγκος των στερεών είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του δοχείου, R=0,082 atm·L/mol·K)

α. 3 mol
β. Θα διασπαστούν όλα
γ. 82 L

56. Για την αντίδραση $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ στους 450 °C η σταθερά χημικής ισορροπίας έχει τιμή 49. Στη θερμοκρασία αυτή ένα δοχείο περιέχει 0,2 mol H_2, 0,2 mol I_2 και 0,5 mol HI.

α. Να δείξετε ότι το σύστημα δε βρίσκεται σε ισορροπία.

β. Εάν το σύστημα αφεθεί να ισορροπήσει, πόσα mol HI θα υπάρχουν στην ισορροπία;

γ. Πόσα επιπλέον mol HI πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ισορροπία, έτσι ώστε η ποσότητα του H_2 να ξαναγίνει 0,2 mol;

β. 0,7 mol, γ. 0,9 mol

57. Ένα μίγμα σε ισορροπία περιέχει 0,52 mol N_2O_4 και 0,96 mol NO_2 στους 100 °C. Το μίγμα των δύο αερίων μεταφέρεται σε ένα άλλο δοχείο με διπλάσιο όγκο αλλά στην ίδια θερμοκρασία. Πόσα mol κάθε ουσίας θα περιέχονται στο νέο δοχείο στην ισορροπία;

0,4 mol N_2O_4, 1,2 mol NO_2

58. Δίνεται η απλή αντίδραση (χωρίς ενδιάμεσα στάδια):

$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

όπου $k_1 = 2{,}6 \cdot 10^3\ L^2 mol^{-2} s^{-1}$ (σταθερά ταχύτητας της προς τα δεξιά αντίδρασης) και $k_2 = 4\ L\ mol^{-1} s^{-1}$ (αντίστοιχα προς τα αριστερά) στους λ °C.

α. Ποια η K_c στους λ °C;

β. Ποια η αρχική ταχύτητα παρασκευής NO_2, αν οι αρχικές συγκεντρώσεις των NO και O_2 είναι $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L και 0,3 mol/L αντίστοιχα;

Σε θερμοκρασία μ °C (μ<λ) σε δοχείο όγκου 5 L βάζουμε 0,2 mol NO_2. Όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, έχει διασπαστεί το 15% της αρχικής ποσότητας του NO_2.

γ. Ποια η K'_c στους μ °C της $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$;

δ. Η αντίδραση διάσπασης είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη;

α. $6,5 \cdot 10^2\ M^{-1}$
β. $28,08 \cdot 10^{-3}\ M \cdot S^{-1}$
γ. $1,1.10^4\ M^{-1}$, δ. ενδόθερμη

**59. Σε κλειστό δοχείο όγκου 1 L έχουμε σε ισορροπία 4 mol N_2O_4 και 2 mol NO_2. Προσθέτουμε 10 mol αερίου He. Θα διαταραχθεί η ισορροπία $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, αν η θερμοκρασία παραμείνει σταθερή;

όχι

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

12. α. Σ, β. Λ, γ. Σ

13. δ

14. β

15. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ

19. γ

21. α. αριστερά, β. αριστερά, γ. αριστερά

22. α. Σ, β. Λ, γ. Λ

23. β. δεξιά, γ. δεξιά, δ. δεξιά

24. β

25. β, δ

27. β

28. γ

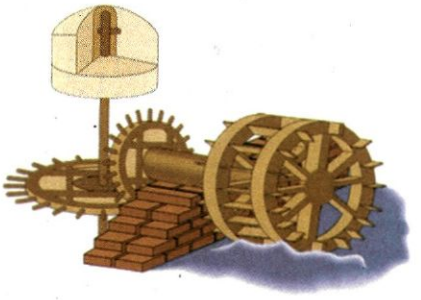
33. β

36. δ: η ισορροπία μετατοπίζεται: i. δεξιά, ii. αριστερά, iii. δεξιά

41. β

51. i. γ, ii. β, iii. α

53. iii: α. αριστερά, β. δεξιά, γ. τίποτα



Δραστηριότητα

Η Αρχή Le Chatelier Και «Καθημερινή» Ζωή

Η ζωή μέσα μας και γύρω μας προχωρά ακολουθώντας κανόνες και αρχές. Αυτούς άλλωστε μελετούν συγγενείς επιστήμες όπως η Φυσική, η Χημεία, η Βιολογία. Βέβαια, μπορεί κανείς να ζει «ασυνείδητα» χωρίς να μπορεί να ερμηνεύει τον γύρω του κόσμο. Είναι όμως πολύ σημαντικό να μπορεί να παρατηρεί και να ερμηνεύει φαινόμενα που εξελίσσονται γύρω του βασισμένος σε μερικές βασικές αρχές. Μια τέτοια είναι και η **Αρχή του Le Chatelier.**

Εκείνο το οποίο ζητείται στο προκείμενο είναι να ερμηνευθούν με βάση αυτήν την αρχή μερικά γεγονότα όπως:

1. Όταν ένας άνθρωπος «της πόλης» κάνει διακοπές στο «βουνό» αποκτά μετά από κάποιες μέρες παραμονής ένα κόκκινο χρώμα, δηλωτικό κατά τα κλασικά καλής υγείας. Μπορείτε να εξηγήσετε το που οφείλεται αυτό;

Για την ερμηνεία χρησιμοποιήστε σαν βάση τον μηχανισμό της αναπνοής μέσω της δέσμευσης του O_2 της ατμόσφαιρας από την *αιμοσφαιρίνη* του αίματος, Hb. Αυτό είναι μια πολύπλοκη διαδικασία η οποία μπορεί να αποδοθεί από την ισορροπία : $Hb(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$.

2. Η χημεία της δημιουργίας υπογείων σπηλαίων, σταλακτιτών και σταλαγμιτών είναι άλλη μια περίπτωση που ερμηνεύεται με την παραπάνω αρχή. Βρείτε τον μηχανισμό της δημιουργίας αυτών και γράψτε τις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις. Όπου μπορείτε, από την βιβλιογραφία, βρείτε και τις τιμές των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων αυτών.

Υπάρχει στην περιοχή της Αττικής τέτοιο σπήλαιο; Τι είδους πετρώματα ευνοούν την δημιουργία τέτοιων σπηλαίων;

Σε ποια περίπτωση τέτοιες *αποθέσεις* όχι μόνο δεν έχουν τέτοιο αισθητικό αποτέλεσμα, αλλά προκαλούν ζημιές;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1-9. Οι απαντήσεις προκύπτουν εύκολα από τη θεωρία.

Ερωτήσεις - ασκήσεις – προβλήματα

10. Βλέπε θεωρία.

11. Βλέπε θεωρία.

12. Βλέπε θεωρία.

13. Στην ισορροπία θα έχουμε [Β] > [Γ], γιατί αρχικά [Β] = [Γ], η αντίδραση θα προχωρήσει προς τα αριστερά, αφού δεν έχουμε Α με αποτέλεσμα να αυξηθεί η [Β] και να ελαττωθεί η [Γ].

14. Προφανώς σωστή είναι η (β), γιατί καταναλώνεται ποσότητα H_2 μεγαλύτερη από την ποσότητα του N_2.

15. α. Το πόσο προχωράει η μία αντίδραση είναι ανεξάρτητο της ταχύτητας (Λ).
β. Προφανώς είναι (Σ).
γ. Όπως φαίνεται από τη θεωρία είναι (Λ).
δ. Από τον ορισμό της χημικής ισορροπίας φαίνεται ότι είναι (Σ).

16. Βάζουμε 4 mol PCl_5 και διασπώνται 4·0,6 mol = 2,4 mol

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$ +	$Cl_2(g)$
αρχικά	4 mol		
αντ – σχημ	2,4 mol	2,4 mol	2,4 mol
ισορροπία	1,6 mol	2,4 mol	2,4 mol

οπότε $[Cl_2]$ = 1,2 M, $[PCl_3]$ = 1,2 M, $[PCl_5]$ = 0,8 M

17. α. Βάζουμε 29,7 g $COCl_2$ ή 0,3 mol $COCl_2$ και στην ισορροπία έχουμε 4,2 g CO ή 0,15 mol CO. Σχηματίζουμε το σχετικό πίνακα:

	$COCl_2(g)$	$\rightleftharpoons CO(g)$	$+ Cl_2(g)$
Αρχικά/ mol	0,3		
αντ -σχημ/ mol	0,15	0,15	0,15
Ισορροπία/mol	0,15	0,15	0,15

β. $\alpha = \frac{0,15}{0,3} = 0,5 = 50\%$

γ. $p_{Cl2} = p_{CO} = p_{COCl2} = \frac{0,15 \cdot 0,082 \cdot 500}{41}$ atm = 0,15 atm

δ. $p_{ολ}$ = (0,15 + 0,15 + 0,15) atm = 0,45 atm

18. Βάζουμε 0,04 mol N_2O_4 και διασπώνται x mol N_2O_4:

	N_2O_4	$\rightleftharpoons 2NO_2$
αρχικά /mol	0,04	
αντ – σχημ /mol	x	2x
Ισορροπία/mol	(0,04-x)	2x

α. $p_{ολ} \cdot V_δ = n_{ολ}RT \rightarrow 2 \cdot 0,82 = (0,04 + x) \cdot 0,082 \cdot 400$

$\rightarrow$ x = 0,01 και έχουμε 0,02 mol NO_2 και 0,03 mol N_2O_4.

β. $p_{NO2} = \frac{0,02 \cdot 0,082 \cdot 400}{0,82}$ atm = 0,8 atm

$p_{N2O4} = \frac{0,03 \cdot 0,082 \cdot 400}{0,82}$ atm = 1,2 atm

γ. $\alpha = \frac{0,01}{0,04} = \frac{1}{4} = 25\%$

19. Βάζουμε x mol CO_2 και διασπώνται 0,5 x mol CO_2.

	$2CO_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2CO(g)$	$+ O_2(g)$
αρχικά/ mol	x		
αντ –σχημ/ mol	0,5x	0,5x	0,25
Ισορροπία/mol	0,5x	0,5x	0,25x

Επειδή η αναλογία mol είναι και αναλογία μερικών πιέσεων η σωστή σχέση είναι η (γ).

20. Βλέπε θεωρία.

21. α. Προς τα αριστερά αφού η προς τα δεξιά είναι εξώθερμη.
β. Προς τα αριστερά για να ελαττωθεί ο αριθμός των moles.
γ. Προς τα αριστερά, για να καταναλωθεί το CO.

22. Από τη θεωρία φαίνεται εύκολα ότι: (α) Σ, (β) Λ, (γ) Λ

23. α. Δε μετατοπίζεται γιατί μένει σταθερός ο αριθμός των moles των αερίων.
β. Δεξιά για να αυξηθεί το πλήθος των moles των αερίων.
γ. Δεξιά για να αυξηθεί το πλήθος των moles των αερίων.
δ. Δεξιά για να αυξηθεί το πλήθος των moles των αερίων.

24. Η (β)

25. Η (β) και η (δ).

26. α. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και ελαττώνει την απόδοσή της, γιατί η αντίδραση είναι εξώθερμη.
β. Η αύξηση της πίεσης με μεταβολή του όγκου του δοχείου αυξάνει την ταχύτητα και την απόδοση της συγκεκριμένης αντίδρασης.

27. Η σωστή έκφραση είναι η (β).

28. Η σωστή έκφραση είναι η (γ).

29. k_c =

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} L \cdot mol^{-1} = \frac{(0,7)^2}{0,4^2 \cdot 0,1} L \cdot mol^{-1} = 30,625\ L \cdot mol^{-1}$$

(Στις επόμενες ασκήσεις θα παραλείπουμε τις μονάδες της k_c)

30. $k_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A][B]} = \frac{6^2}{2 \cdot 4} = 4,5$

31. $k_c' = \frac{1}{k_c} = \frac{1}{1,25} = 0,8$

32. $k_c = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{\left(\frac{2}{V}\right)^2\left(\frac{5}{V}\right)}{\left(\frac{5}{V}\right)^2} = 0,2 \Rightarrow V = 4\ L$

33. Η k_c μιας ορισμένης χημικής εξίσωσης μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία και μάλιστα στις ενδόθερμες αντιδράσεις η ελάττωση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση της k_c (αρχή Le Chatelier). Άρα σωστή απάντηση είναι η (β).

34.

	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ ⇌	$2NH_3(g)$
Αρχικά /mol	4	10	
αντ - σχημ/mol	3	9	6
Ισορροπία/mol	1	1	6

$$a = 9/10 = 90\ \% \rightarrow K_c = \frac{3^2}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\right)^3} = 144$$

35. Θεωρούμε ότι αντιδρούν x mol H_2.

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
αρχικά:	1 mol	1 mol	
αντ – σχημ:	x mol	x mol	2x mol
ισορροπία:	(1-x) mol	(1-x) mol	2x mol

$$k_c = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 49$$

Η δεκτή λύση είναι $x = \frac{7}{9}$ και η ποσότητα του HI είναι $\frac{14}{9}$ mol.

36. α. $k_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$

β. Οι μονάδες της k_c είναι $mol \cdot L^{-1}$

γ. $k_c' = \frac{1}{k_c} = \frac{1}{8 \cdot 10^{-3}}$ και μονάδες $mol^{-1} \cdot L$

δ. Η αντίδραση θα μετατοπιστεί προς τα:

i. δεξιά
ii. αριστερά
iii. δεξιά
iv. Η k_c μεταβάλλεται μόνο στην περίπτωση (iii) και συγκεκριμένα αυξάνει, γιατί η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

37. $k_c = \frac{[\text{γλυκόζη}]}{[\text{φρουκτόζη}]} = \frac{0,1}{0,15} = 0,67$

$\alpha = \frac{0,1}{0,25} = 0,4 = 40\%$

38. α. Έστω ότι αντιδρούν x mol CO.

	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$ ⇌	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$
αρχικά:	1 mol	1 mol		
αντ – σχημ:	x mol	x mol	x mol	x mol
ισορροπία:	(1-x) mol	(1-x) mol	x mol	x mol

$$k_c = 4 = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\left(\frac{1-x}{V}\right)^2}$$

Η δεκτή λύση είναι x = 2/3, παράγονται 2/3 mol H_2 και η απόδοση είναι $\frac{2/3}{1} = 66{,}67\%$

Αν βάζαμε 1 mol CO και 1,6 mol H_2O θα είχαμε:

$$k_c = 4 = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\left(\frac{1-x}{V}\right)\left(\frac{1{,}6-x}{V}\right)}$$

Η δεκτή λύση είναι x = 0,8

39. Βάζουμε 1 mol CO, παραμένει χωρίς να αντιδράσει 1/3 mol CO, άρα αντιδρούν 2/3 mol CO.

	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$ ⇌	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$
αρχικά:	1 mol	1 mol		
αντ– σχημ:	2/3 mol	2/3 mol	2/3 mol	2/3 mol
ισορροπία:	1/3 mol	1/3 mol	2/3 mol	2/3 mol

$$k_c = \frac{\frac{2}{3V}\cdot\frac{2}{3V}}{\frac{1}{3V}\cdot\frac{1}{3V}} = 4$$

β. Έστω ότι προσθέτουμε x mol H_2O.

	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$ ⇌	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$
αρχικά:	1 mol	(1+x) mol		
αντ – σχημ:	0,8 mol	0,8 mol	0,8 mol	0,8 mol
ισορροπία:	0,2 mol	(0,2+x) mol	0,8 mol	0,8 mol

$$k_c = \frac{\frac{0,8}{V}\cdot\frac{0,8}{V}}{\frac{0,2}{V}\cdot\frac{(0,2+x)}{V}} = 4 \Rightarrow x = 0,6 \text{ mol}$$

40. Έστω ότι προσθέτουμε x mol από το Β. Υπάρχουν 2 περιπτώσεις:

α) Αν $x \geq 2$, αντιδρά το 80% του Α.

	$A(g)$ +	$B(g)$ ⇌	$\Gamma(g)$ +	$\Delta(g)$
αρχικά:	2 mol	x mol		
αντ – σχημ:	1,6 mol	1,6 mol	1,6 mol	1,6 mol
ισορροπία:	0,4 mol	(x-1,6) mol	1,6 mol	1,6 mol

$$k_c = 4 = \frac{\frac{1,6}{V}\cdot\frac{1,6}{V}}{\frac{0,4}{V}\cdot\frac{(x-1,6)}{V}} \Rightarrow x = 3,2$$, η λύση είναι δεκτή γιατί 3,2>2

β) Αν $x \leq 2$, αντιδρά το 80% του Β.

	$A(g)$ +	$B(g)$ ⇌	$\Gamma(g)$ +	$\Delta(g)$
αρχικά:	2 mol	x mol		
αντ – σχημ:	0,8x mol	0,8x mol	0,8x mol	0,8x mol
ισορροπία:	(2-0,8x) mol	0,2x mol	0,8x mol	0,8x mol

$$k_c = 4 = \frac{\frac{0,8x}{V}\,\frac{0,8x}{V}}{\frac{(2-0,8x)}{V}\,\frac{0,2x}{V}} \Rightarrow x = 1,25$$, η λύση είναι δεκτή γιατί $1,25 < 2$.

41. Βάζουμε 1 mol A και 1 mol B και η απόδοση της αντίδρασης $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$ είναι 60%.

Αν βάλουμε 1 mol A και 2 mol B θα σχηματιστούν περισσότερο από 0,6 mol Γ, η απόδοση είναι μεγαλύτερη από 60%, γιατί σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier είναι σαν να προσθέσαμε 1 mol του B στο σύστημα που είχε ισορροπήσει όταν είχαμε βάλει σε κενό δοχείο 1 mol A και 1 mol B.

42. Έχουμε:

	$SO_2(g)$ +	$NO_2(g)$ ⇌	$SO_3(g)$ +	$NO(g)$
ισορροπία:	0,8 mol	0,1 mol	0,6 mol	0,4 mol
προσθέτ.:		0,3 mol		
αντ – σχημ:	x mol	x mol	x mol	x mol
νέα ισορ.:	(0,8-x) mol	(0,4-x) mol	(0,6+x) mol	(0,4+x) mol

$$k_c = \frac{0,6 \cdot 0,4}{0,8 \cdot 0,1} = 3 = \frac{(0,6+x)(0,4+x)}{(0,8-x)(0,4-x)}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε x = 0,17, οπότε στην τελική ισορροπία έχουμε 0,23 mol NO_2.

43. Έχουμε:

	$PCl_5(g)$ ⇌	$PCl_3(g)$ +	$Cl_2(g)$
ισορροπία:	4 mol	2 mol	8 mol
προσθετ.:	4 mol		
αντ – σχημ:	x mol	x mol	x mol
νέα ισορ.:	(8-x) mol	(2+x) mol	(8+x) mol

$$k_c = \frac{\frac{8}{2}\cdot\frac{2}{2}}{\frac{4}{2}} = 2 = \frac{\frac{2+x}{2}\cdot\frac{8+x}{2}}{\frac{8-x}{2}}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε: x = 1,06 οπότε στην τελική ισορροπία έχουμε 6,94 mol PCl_5, 3,06 mol PCl_3 και 9,06 mol Cl_2.

44. Έχουμε:

	$SO_2(g)$ +	$NO_2(g)$ ⇌	$SO_3(g)$ +	$NO(g)$
ισορροπία:	2 mol	4 mol	8 mol	3 mol
προσθέτ.:	x mol			
αντ – σχημ:	y mol	y mol	y mol	y mol
νέα ισορ.:	(2+x-y) mol	(4-y) mol	(8+y) mol	(3+y) mol

y = 1

Προσθέσαμε x mol SO_2 και αντέδρασαν y mol SO_2 = 1 mol SO_2.

$$k_c = \frac{\frac{8}{V}\cdot\frac{3}{V}}{\frac{2}{V}\cdot\frac{4}{V}} = 3 = \frac{\frac{8+y}{V}\cdot\frac{3+y}{V}}{\frac{2+x-y}{V}\cdot\frac{4-y}{V}}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε x = 3.

45. Έχουμε αρχικά 46 g N_2O_4 ή 0,5 mol N_2O_4 και διασπώνται x mol N_2O_4

	N_2O_4 ⇌	$2NO_2$
αρχικά:	0,5 mol	
αντ – σχημ:	x mol	2x mol
ισορροπία:	(0,5-x) mol	2x mol

$$k_p = 2 = \frac{p_{NO_2}{}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2xRT}{V}\right)^2}{\frac{(0,5-x)RT}{V}} = \frac{4x^2}{0,5-x}\,\frac{R300}{4,1}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε ως δεκτή λύση x = 1/6. Στην ισορροπία έχουμε 1/3 mol NO_2.

46. Βάζουμε 0,01 mol $COCl_2$ και διασπώνται x mol $COCl_2$.

	$COCl_2(g)$ ⇌	$CO(g)$ +	$Cl_2(g)$
αρχικά:	0,01 mol		
αντ – σχημ:	x mol	x mol	x mol
ισορροπία:	(0,01-x) mol	x mol	x mol

$$p_{ισορ} = 3{,}5 \text{ atm} \Rightarrow (0{,}01 + x) \cdot 0{,}082 \cdot 546 = 3{,}5 \cdot 0{,}224 \Rightarrow x = 0{,}0075$$

$$\text{και } \alpha = \frac{0{,}0075}{0{,}01} = 75\%$$

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = \frac{0{,}0075}{0{,}0175} 3{,}5 \text{ atm} = 1{,}5 \text{ atm}$$

$$p_{COCl_2} = \frac{0{,}0025}{0{,}0175} 3{,}5 \text{ atm} = 0{,}5 \text{ atm}$$

$$k_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}} = \frac{1{,}5 \cdot 1{,}5}{0{,}5} \text{atm} = 4{,}5 \text{ atm}$$

47. Έστω ότι βάζουμε x mol CO_2 και αντιδρούν 0,62x mol CO_2.

	$CO_2(g)$ +	$C(s)$ ⇌	$2CO(g)$
αρχικά:	x mol		
αντ – σχημ:	0,62x mol		1,24x mol
ισορροπία:	0,38x mol		1,24x mol

$$p_{CO} = \frac{1{,}24x}{1{,}24x + 0{,}38x} 3{,}24 \text{ atm} = 2{,}48 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{0{,}38x}{1{,}24x + 0{,}38x} 3{,}24 \text{ atm} = 0{,}76 \text{ atm}$$

$$k_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{2{,}48^2}{0{,}76} \text{atm} = 8{,}09 \text{ atm}$$

48. Έχουμε:

	$SO_2(g)$ +	$NO_2(g)$ ⇌	$SO_3(g)$ +	$NO(g)$
ισορροπία:	0,8 mol	0,1 mol	0,6 mol	0,4 mol
προσθέτ.:				x mol
αντ – σχημ:	y mol	y mol	y mol	y mol
νέα ισορ.:	(0,8+y) mol	(0,1+y) mol	(0,6-y) mol	(0,4+x-y) mol

y = 0,2

$$k_c = \frac{\frac{0,6}{V}\cdot\frac{0,4}{V}}{\frac{0,8}{V}\cdot\frac{0,1}{V}} = 3 = \frac{\frac{(0,6-y)}{V}\cdot\frac{(0,4+x-y)}{V}}{\frac{0,8+y}{V}\cdot\frac{0,1+y}{V}}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε: x = 2,05.

49. Έχουμε:

	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$ ⇌	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$
ισορροπία:	0,3 mol	0,3 mol	0,6 mol	0,6 mol
προσθέτ.:	x mol			
αντ – σχημ:	y mol	y mol	y mol	y mol
νέα ισορ.:	(0,3+x-y) mol	(0,3-y) mol	(0,6+y) mol	(0,6+y) mol

Για να γίνει η συγκέντρωση του CO ίση με 0,35 M πρέπει 0,6 + y = 0,7, δηλαδή y = 0,1.

$$k_c = \frac{\frac{0,6}{2}\cdot\frac{0,6}{2}}{\frac{0,3}{2}\cdot\frac{0,3}{2}} = 4 = \frac{\frac{(0,6+y)}{2}\cdot\frac{(0,6+y)}{2}}{\frac{0,3+x-y}{2}\cdot\frac{0,3-y}{2}}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε x = 0,4125.

50. Στους 427 °C διασπάστηκε ποσότητα SO_3, διότι αυξήθηκε ο συνολικός αριθμός των moles (από 8,5 σε 9). Έστω 2x mol η ποσότητα του SO_3 που διασπάστηκε.

	$2SO_3(g)$	$\rightleftharpoons 2SO_2(g)$ +	$O_2(g)$
αρχικά:	4 mol	4 mol	0,5 mol
αντ – σχημ:	2x mol	2x mol	x mol
ισορροπία:	(4-2x) mol	(4+2x) mol	(0,5+x) mol

Θα πρέπει:

$4 - 2x + 4 + 2x + 0,5 + x = 9 \rightarrow x = 0,5$ mol

α. $k_c = \dfrac{\left(\dfrac{4}{2}\right)^2 \cdot \dfrac{0,5}{2}}{\left(\dfrac{4}{2}\right)^2} = \dfrac{1}{4}$

β. $k_c' = \dfrac{\left(\dfrac{5}{2}\right)^2 \cdot \dfrac{1}{2}}{\left(\dfrac{3}{2}\right)^2} = \dfrac{25}{18}$

γ. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη διότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία ευνοείται η ενδόθερμη αντίδραση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση διασπάστηκε ποσότητα SO_3.

51. i. Παράγονται 0,1 mol NOCl, αντιδρούν 0,05 mol Cl_2 και στην ισορροπία έχουμε 0,15 mol Cl_2 (γ).

ii. Αυξάνεται ο όγκος του δοχείου, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και αυξάνεται η ποσότητα του Cl_2 (β).

iii. Η τιμή της k_c είναι: $\dfrac{\left(\dfrac{0,6}{25}\right)^2}{\left(\dfrac{0,2}{25}\right)^2\left(\dfrac{0,15}{25}\right)} = 1,5 \cdot 10^3$ (α).

52. Έστω ότι αντιδρούν x mol H_2:

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
αρχικά:	0,5 mol	0,5 mol	
αντ – σχημ:	x mol	x mol	2x mol
ισορροπία:	(0,5-x) mol	(0,5-x) mol	2x mol

$$k_c = 64 = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\frac{0,5-x}{10} \cdot \frac{0,5-x}{10}}$$

Η δεκτή λύση είναι x = 0,4.

α. $k_p = k_c = 64$.

β. Υπολογίζουμε εύκολα ότι στην ισορροπία στους 448 °C έχουμε:

0,8 mol HI, 0,1 mol H_2, 0,1 mol I_2.

γ. Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία στους 727 °C ευνοείται η ενδόθερμη αντίδραση, αλλά δε δίνεται αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Παρατηρούμε, όμως, ότι είτε η αντίδραση οδηγηθεί προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά, ο συνολικός αριθμός των moles παραμένει σταθερός και ίσος με 1 mol, οπότε:

$$p_{ολ} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 1000}{10} \text{ atm} = 8,2 \text{ atm}$$

53. i. Βλέπε θεωρία.

ii. Η k_p μεταβάλλεται (αυξάνεται) μόνο με αύξηση της θερμοκρασίας.

iii. α. Προς τα αριστερά για να ελαττωθεί το $n_{ολ}$.

β. Προς τα δεξιά που είναι ενδόθερμη.

γ. Καμιά μεταβολή όπως μάθαμε στη θεωρία.

54. Βάζουμε x mol CO_2 και αντιδρούν xα mol CO_2.

	$CO_2(g)$ +	$C(s)$ ⇌	$2CO(g)$
αρχικά:	x mol		
αντ – σχημ:	xα mol		2xα mol
ισορροπία:	x(1-α) mol		2xα mol

$$k_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{n_{ολ}} p_{ολ}\right)^2}{\frac{n_{CO_2}}{n_{ολ}} p_{ολ}} = \frac{\left[\frac{2x\alpha}{x(1+\alpha)} p_{ολ}\right]^2}{\frac{x(1-\alpha)}{x(1+\alpha)} p_{ολ}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p_{ολ}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε α = 0,62.

Στην ισορροπία έχουμε (x – 0,62x) mol = 0,38x mol CO_2 και 2·0,62x mol CO = 1,24x mol CO, οπότε:

$$\frac{n_{CO}}{n_{ολ}} = \frac{1,24x}{1,62x} = 76,54\% \text{ και } \frac{n_{CO_2}}{n_{ολ}} = \frac{0,38x}{1,62x} = 23,46\%$$

β. Το μίγμα περιέχει 6% σε moles CO_2 και 94% σε moles CO, οπότε:

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{ολ}} = 0,06 \text{ και } \frac{n_{CO}}{n_{ολ}} = 0,94$$

Από τη σχέση: $k_p = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{n_{ολ}} p_{ολ}\right)^2}{\frac{n_{CO_2}}{n_{ολ}} p_{ολ}}$ έχουμε:

$$p_{ολ} = k_p \frac{0,06}{0,94^2} \text{atm} = 0,68 \text{ atm}$$

55. Βάζουμε 6 mol $CaCO_3$ και διασπώνται x mol $CaCO_3$.

	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons CaO(s)$	$+ \quad CO_2(g)$
αρχικά:	6 mol		
αντ – σχημ:	x mol	x mol	x mol
ισορροπία:	(6-x) mol	x mol	x mol

α. $k_p = p_{CO_2} = \dfrac{n_{CO_2}RT}{V} \Rightarrow 9 = \dfrac{x \cdot 0{,}082 \cdot 1500}{41} \Rightarrow x = 3$

β. Αντίστοιχα: $y = \dfrac{9 \cdot 123}{0{,}082 \cdot 1500} = 9$

δηλαδή για να φτάσουμε στην ισορροπία μπορούν να διασπαστούν
9 mol $CaCO_3$. Επειδή έχουμε 6 mol $CaCO_3$ θα διασπαστούν όλα χωρίς να φτάσουμε στην ισορροπία.

γ. $V = \dfrac{6 \cdot 0{,}082 \cdot 1500}{9} L = 82\ L$

56. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

α. $Q_c = \dfrac{\left(\dfrac{0{,}5}{V}\right)^2}{\dfrac{0{,}2}{V}\dfrac{0{,}2}{V}} = \dfrac{25}{4} \langle 49$

β. Το σύστημα δε βρίσκεται σε ισορροπία επειδή $Q_c < k_c$. Για να φτάσουμε στην ισορροπία θα αντιδράσουν x mol H_2 με x mol I_2 και θα παραχθούν 2x mol HI, οπότε:

$$k_c = \frac{\left(\dfrac{0{,}5 + 2x}{V}\right)^2}{\left(\dfrac{0{,}2 - x}{V}\right)^2} = 49$$

Λύνουμε και βρίσκουμε x = 0,1, οπότε στην ισορροπία θα έχουμε 0,7 mol HI.

γ. Έστω ότι προσθέτουμε ω mol HI.

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
ισορροπία:	0,1 mol	0,1 mol	0,7 mol
προσθέτ.:			ω mol
αντ – σχημ:	y mol	y mol	2y mol
νέα ισορ.:	(0,1+y) mol	(0,1+y) mol	(0,7+ω-2y) mol

Θα πρέπει: 0,1 + y = 0,2 → y = 0,1

$$k_c = \frac{\left(\frac{0,7+\omega-2y}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,1+y}{V}\right)^2} = 49$$

Λύνουμε και βρίσκουμε ω = 0,9.

57. Διπλασιάζεται ο όγκος του δοχείου, ελαττώνεται η πίεση, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier πρέπει να αυξηθεί η πίεση, δηλαδή να αυξηθεί ο αριθμός των moles των αερίων και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

	N_2O_4 ⇌	$2NO_2$
αρχικά:	0,52 mol	0,96 mol
αντ – σχημ:	x mol	2x mol
ισορροπία:	(0,52-x) mol	(0,96+2x) mol

$$k_c = \frac{\left(\frac{0,96}{V}\right)^2}{\frac{0,52}{V}} = \frac{\left(\frac{0,96+2x}{2V}\right)^2}{\frac{0,52-x}{2V}}$$

Λύνουμε και βρίσκουμε: x ≈ 0,12.

58. α. $k_c = \frac{k_1}{k_2} = 6,5 \cdot 10^2$.

β. $\upsilon_1 = k_1\,[NO]^2[O_2]$ ή

$\upsilon_1 = 2,6 \cdot 10^3 \cdot (6 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,3\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = 28,08 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

γ.

	$2NO_2(g)$ ⇌	$2NO(g)$ +	$O_2(g)$
αρχικά:	0,2 mol		
αντ – σχημ:	0,2·0,15 mol	0,03 mol	0,015 mol
ισορροπία:	0,17 mol	0,03 mol	0,015 mol

$$k_c' = \frac{\left(\frac{0,03}{5}\right)^2 \frac{0,015}{5}}{\left(\frac{0,17}{5}\right)^2} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ στους μ °C.}$$

Στους λ °C η k_c'' της αντίδρασης:

$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$ είναι ίση με $\frac{1}{k_c} = \frac{1}{650}$

Με ελάττωση της θερμοκρασίας (μ < λ) έχουμε ελάττωση και της τιμής της k_c άρα η διάσπαση του NO_2 είναι ενδόθερμη αντίδραση.

59. Η ισορροπία δε θα διαταραχθεί.

5

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

5.1 Αριθμός οξείδωσης Οξείδωση-αναγωγή
5.2 Κυριότερα οξειδωτικά-αναγωγικά. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής
5.3 Ηλεκτροχημεία -Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος - Ηλεκτρόλυση - μηχανισμός-εφαρμογές
5.4 Νόμοι ηλεκτρόλυσης
Ερωτήσεις - Προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι αριθμός οξείδωσης και να υπολογίζεις τον αριθμό οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια χημική ένωση.
- Να ορίζεις τι είναι οξείδωση και τι αναγωγή με βάση α) την πρόσληψη ή αποβολή οξυγόνου ή υδρογόνου, β) την πρόσληψη ή αποβολή ηλεκτρονίων γ) τη μεταβολή του αριθμού οξείδωσης.
- Να αναφέρεις τις κυριότερες οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες, καθώς και τα αντίστοιχα προϊόντα αυτών κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
- Να συμπληρώνεις και να ισοσταθμίζεις τις χημικές εξισώσεις οξειδοαναγωγής.
- Να ορίζεις τι είναι ηλεκτρόλυση. Να περιγράφεις ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο (ή βολτάμετρο) και να εξηγείς το μηχανισμό ηλεκτρόλυσης. Να αναφέρεις τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης υδατικών διαλυμάτων ή τηγμάτων οξέων, βάσεων και αλάτων.
- Να αναφέρεις τους νόμους ηλεκτρόλυσης. Να υπολογίζεις την ποσότητα της ουσίας που αποτίθεται ή απελευθερώνεται στα ηλεκτρόδια αν δοθεί η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου και αντίστροφα από την ποσότητα της ουσίας να προσδιορίζεις την ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη.
- Να περιγράφεις χαρακτηριστικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή χημικών ουσιών, στον καθαρισμό μετάλλων και στην επιμετάλλωση αντικειμένων.

Το μέλλον της ανθρωπότητας πιθανόν κρύβεται σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Για παράδειγμα φέρνουμε την ερευνητική προσπάθεια που γίνεται τα τελευταία χρόνια για την παραγωγή του «καθαρού» καυσίμου H_2 με διάσπαση νερού. Στην εικόνα παρουσιάζεται μια τέτοια προσέγγιση. Ηλιακό φως προσπίπτει σε ένα κομμάτι πυριτίου βουτηγμένο σε υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου (ηλεκτρολύτης). Μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα. Η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική και η ηλεκτρική σε χημική. Το τελικό αποτέλεσμα είναι να διασπάται το νερό προς σχηματισμό H_2 , με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας.

5 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Εισαγωγή

Αν κανείς αξιολογούσε τα χημικά φαινόμενα από άποψη σημασίας στη ζωή του ανθρώπου, δύσκολα θα αρνιόταν την πρώτη θέση στην οξειδοαναγωγή. Στη βιολογία η αναπνοή των αερόβιων οργανισμών, στην τεχνολογία η καύση, οι βασικές μεταλλουργικές διεργασίες, η διάβρωση των μετάλλων, τα γαλβανικά στοιχεία (μπαταρίες) και πολλά άλλα είναι στη βάση τους αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορούμε να πούμε ότι έχουν ως κοινό γνώρισμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων ουσιών. Παρ' όλο που ορισμός της οξειδοαναγωγής έχει διευρυνθεί σήμερα, ώστε να καλύπτει και άλλες περιπτώσεις.

Στο κεφάλαιο αυτό θα δούμε κατ' αρχάς πως ορίζεται η οξείδωση και πως η αναγωγή. Θα ορίσουμε τι είναι οξειδωτική και τι αναγωγική ουσία. Θα δώσουμε παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και θα μάθουμε πως γίνεται η ισοστάθμιση αυτών (εύρεση των συντελεστών). Τέλος, θα μελετήσουμε το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, θα θίξουμε τους νόμους και θα αναφερθούμε σε χαρακτηριστικές εφαρμογές της, όπως είναι η παραγωγή ορισμένων μετάλλων, οι επιμεταλλώσεις, η προστασία υλικών από διάβρωση κλπ.

Να παρατηρήσουμε ότι το κεφάλαιο αυτό συμπληρώνεται στη Γ΄ Λυκείου. Εκεί, θα μελετήσουμε κάτω από ποιες συνθήκες μια αντίδραση οξειδοαναγωγής γίνεται αυθόρμητα και πως μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μια τέτοια αυθόρμητη αντίδραση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (αρχή λειτουργίας μπαταρίας).

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι οι σχέσεις ανάμεσα στις χημικές μεταβολές και την ηλεκτρική ενέργεια παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο από θεωρητική, όσο από πρακτική σκοπιά. Τα θέματα αυτά αποτελούν το κέντρο βάρους της ανάπτυξης που δίνεται στο παρόν κεφάλαιο και σ' αυτό που αποτελεί τη συνέχεια του, δηλαδή την ηλεκτροχημεία (Γ΄ Λυκείου).

• Κατά την αναπνοή μεταφέρεται και καταναλώνεται οξυγόνο στους ιστούς.

• Αυθόρμητη ονομάζεται μια αντίδραση που γίνεται από μόνη της και που οδηγεί πολλές φορές το αντιδρών σύστημα σε κατάσταση μικρότερης ενέργειας.

5.1 Αριθμός οξείδωσης. Οξείδωση - Αναγωγή

Τι είναι οξείδωση και αναγωγή

Αρχικά και πριν γίνει γνωστή η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων, είχε δοθεί ο εξής ορισμός για την οξείδωση:

Οξείδωση είναι η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μια χημική ένωση.

π.χ. ο C οξειδώνεται σε CO_2 κατά την αντίδραση: $C + O_2 \rightarrow CO_2$
Επίσης το HCl οξειδώνεται σε Cl_2: $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$
Αντίστοιχα, για την αναγωγή δόθηκε ο ορισμός:

Αναγωγή είναι η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μια χημική ένωση.

π.χ. Το Br_2 ανάγεται σε HBr κατά την αντίδραση: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$
και το ZnO ανάγεται σε Zn: $ZnO + C \rightarrow Zn + CO$
Όμως, υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις, όπως:

$C + 2F_2 \rightarrow CF_4$,

$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$,

που μοιάζουν με τις προηγούμενες και που μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξειδοαναγωγής. Έτσι αργότερα, όταν έγινε γνωστή η ηλεκτρονιακή θεωρία για τη δομή του ατόμου και εξηγήθηκαν οι χημικοί δεσμοί, ο ορισμός της οξειδοαναγωγής διευρύνθηκε:

Οξείδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων

Αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων

Με βάση τους τελευταίους ορισμούς γίνεται φανερό ότι για να γίνει οξείδωση δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά οποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχείο, όπως π.χ. το φθόριο, που έχει τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Με ανάλογο τρόπο δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του υδρογόνου για την αναγωγή ενός σώματος, αλλά ενός οποιοδήποτε ηλεκτροθετικού στοιχείου π.χ. Na, που έχει τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Υπάρχουν όμως αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που δεν καλύπτονται από τον προηγούμενο ορισμό.

π.χ. $C + O_2 \rightarrow CO_2$ και $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

Στις αντιδράσεις αυτές δεν παρατηρείται μεταφορά (αποβολή ή πρόσληψη) ηλεκτρονίων, αλλά απλή μετατόπιση φορτίων λόγω των πολωμένων ομοιοπολικών δεσμών στις μοριακές ενώσεις που σχηματίζονται.

Κρίνεται λοιπόν αναγκαίο να δοθεί ένας γενικότερος ορισμός για την οξειδοαναγωγή, ώστε να καλύπτει όλες τις περιπτώσεις. Για το σκοπό αυτό επινοήθηκε ένας νέος όρος στη χημεία, ο ***αριθμός οξείδωσης***. Ο αριθμός οξείδωσης μας βοηθά επιπλέον στη γραφή των μοριακών τύπων των ανόργανων ενώσεων (βλέπε Α΄ Λυκείου), στη συστηματική κατάταξη των χημικών αντιδράσεων και στην ισοστάθμιση των χημικών εξισώσεων οξειδοαναγωγής.

• Η χημική εξίσωση που περιγράφει τη χημική αντίδραση αναφέρεται πολλές φορές και ως χημική αντίδραση.

Αριθμός Οξείδωσης

Έστω, δύο στοιχεία Α και Β που σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό Α-Β (με παύλα - συμβολίζουμε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων). Αν θεωρήσουμε ότι το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων ανήκει εξ ολοκλήρου στο ηλεκτραρνητικότερο από τα δύο στοιχεία. (ας πούμε στην προκειμένη περίπτωσή το Β), τότε φαινομενικά η ένωση έχει τη δομή $A^+ B^-$ Το φαινομενικό αυτό φορτίο των Α και Β ονομάζεται αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.). Δηλαδή το Α έχει Α.Ο. = +1 και το Β έχει Α.Ο. = -1

Μετά απ΄ αυτό μπορούμε να δώσουμε τον εξής ορισμό:

➢ *Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια μοριακή (ομοιοπολική) ένωση, ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο (το άτομο που τα έλκει περισσότερο). Αντίστοιχα, αριθμός οξείδωσης ενός ιόντος σε μια ιοντική (ετεροπολική ένωση) είναι το πραγματικό φορτίο του ιόντος.*

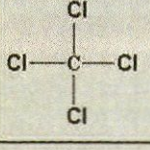
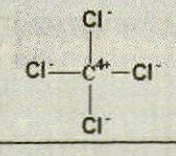
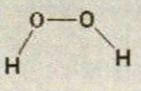
• Ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου είναι η δύναμη (τάση) με την οποία το άτομο έλκει ηλεκτρόνια μέσα στα μόρια των ενώσεων του με άλλα άτομα.

Για την καλύτερη κατανόηση του υπολογισμού του αριθμού οξείδωσης παραθέτουμε δύο πίνακες. Στον πρώτο (πίνακας 5.1) δίνονται οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας χαρακτηριστικών στοιχείων. Στο δεύτερο (πίνακας 5.2) επιδεικνύεται με χαρακτηριστικά παραδείγματα ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζεται θεωρητικά ο αριθμός οξείδωσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Τιμές ηλεκτραρνητικότητας ορισμένων στοιχείων

H 2,1						
Li 1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8						

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Υπολογισμός Α.Ο. με βάση το συντακτικό τύπο της ένωσης

Ένωση	Συντακτικός Τύπος	"Φαινομενική" ιοντική δομή	Αριθμός Οξείδωσης
Νερό	H—O—H	H^+—O^{2-}—H^+	H: +1 O: -2
Τετραχλωράνθρακας (Τετραχλωρομεθάνιο)			C: +4 Cl: -1
Υπεροξείδιο του υδρογόνου		H^+—$(O—O)^{2-}$—H^+	O: -1 H: +1
Φθορίδιο του οξυγόνου	F—O—F	F^-—O^{2+}—F^-	O: +2 F: -1

Πρακτικά, για να υπολογίσουμε τον αριθμό οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια ένωση ή σε ένα ιόν, ακολουθούμε τους παρακάτω κανόνες. Οι πρακτικοί αυτοί κανόνες προκύπτουν με βάση τον ορισμό του αριθμού οξείδωσης και τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων.

ΠΡΑΚΤΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΟΥ Α.Ο

1. Τα ελεύθερα στοιχεία π.χ. Na , Cl_2 έχουν Α.Ο. ίσο με το μηδέν.
2. Ο Α.Ο. των μονοατομικών ιόντων ισούται με το φορτίο των ιόντων.
3. Το φθόριο (F) στις ενώσεις του έχει Α.Ο -1.
4. Το οξυγόνο (O) στις ενώσεις του έχει Α.Ο -2, εκτός από το OF_2, όπου έχει +2 και τα υπεροξείδιά π.χ. H_2O_2 , όπου έχει -1.
5. Ο Α.Ο. του υδρογόνου (H) είναι +1, όταν ενώνεται με αμέταλλα π.χ. HCl και –1, όταν ενώνεται με μέταλλα π.χ. NaH.
6. Τα μέταλλα στις ενώσεις τους έχουν θετικό Α.Ο. Τα αλκάλια (π.χ. K, Na) έχουν Α.Ο. = +1 και οι αλκαλικές γαίες (π.χ.Ca, Mg) Α.Ο. = +2.
7. Το άθροισμα των Α.Ο. των ατόμων σε μια ένωση ισούται με το μηδέν, ενώ το άθροισμα των Α.Ο. των ατόμων σε πολυατομικό ιόν ισούται με το φορτίο του ιόντος.

Ο τελευταίος κανόνας είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τον υπολογισμό του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια ένωση ή σε ένα ιόν. π.χ. αν θέλουμε να βρούμε τον αριθμό οξείδωσης του C στις ενώσεις:
CH_4, CH_3OH, HCHO, HCOOH, CO_2 και C_3H_8,
εφαρμόζουμε διαδοχικά τον τελευταίο κανόνα και έχουμε:

CH_4 : $4+x = 0$ ή $x = -4$ όπου x ο Α.Ο. του C στο CH_4.

CH_3OH : $4+x-2 = 0$ ή $x = -2$

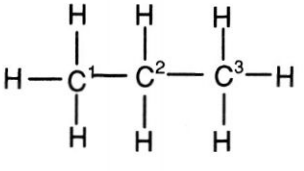
HCHO : $2+x-2 = 0$ ή $x = 0$

HCOOH : $2+x-4 = 0$ ή $x = +2$

CO_2 : $x-4 = 0$ ή $x = +4$

C_3H_8 : $3x+8 = 0$ ή $x = -8/3$.

Παρατηρούμε στο τελευταίο παράδειγμα, με βάση τους πρακτικούς κανόνες ότι ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου μπορεί να είναι κλασματικός αριθμός. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν έχουν όλα τα άτομα άνθρακα στο μόριο του C_3H_8 την ίδια τιμή αριθμού οξείδωσης. Η τιμή -8/3 αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των τιμών αυτών. Αναλυτικά αν γράψουμε το συντακτικό τύπο του C_3H_8:



και αριθμήσουμε τα άτομα άνθρακα απ' αριστερά προς τα δεξιά 1, 2, 3, έχουμε:

το1° άτομο C έχει: Α.Ο. = -3

το 2° άτομο C έχει: Α.Ο. = -2

το 3° άτομο C έχει: Α.Ο. = -3

Μετά την εισαγωγή του αριθμού οξείδωσης, μπορεί να δοθεί ο παρακάτω ορισμός για την οξειδοαναγωγή:

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Ο ορισμός αυτός καλύπτει όλες τις δυνατές περιπτώσεις που ονομάζουμε σήμερα οξείδωση και αναγωγή. Δηλαδή, κάθε αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου αντιστοιχεί σε οξείδωση και αντιστρόφως κάθε φαινόμενο οξείδωσης αντιστοιχεί σε κάποια αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου. Με το ίδιο σκεπτικό, κάθε ελάττωση του αριθμού οξείδωσης αντιστοιχεί σε αναγωγή και κάθε αναγωγή αντιστοιχεί σε κάποια ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου.

Οξειδοαναγωγή

Αν σε μια αντίδραση σε κάποιο άτομο ή ιόν έχουμε αύξηση του αριθμού οξείδωσης, δηλαδή οξείδωση, πρέπει σε κάποιο άλλο άτομο να έχουμε ελάττωση του αριθμού οξείδωσης, δηλαδή αναγωγή. Παρατηρούμε λοιπόν ότι μια αντίδραση οξείδωσης συνοδεύεται απαραίτητα με αναγωγή γι' αυτό και οι αντιδράσεις αυτές ονομάζεται οξειδοαναγωγικές.

Υπάρχουν αντιδράσεις στις οποίες δεν μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης των στοιχείων που συμμετέχουν σ' αυτές. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται ***μεταθετικές*** (ή μη οξειδοαναγωγικές). Τέτοιες αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης και διπλής αντικατάστασης, που συναντήσαμε στο κεφάλαιο των οξέων - βάσεων (Α΄ Λυκείου).

Παράδειγμα 5.1

Ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγής και ποιες μεταθετικές; Σε κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής να βρεθεί ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται.

1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$
2. $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$
3. $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
4. $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
5. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1. Στην αντίδραση $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ο άνθρακας οξειδώνεται από 0 σε +4 και το οξυγόνο ανάγεται από 0 σε -2.

2. Στην αντίδραση $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ το νάτριο οξειδώνεται από 0 σε +1 και το χλώριο ανάγεται από 0 σε -1.
3. Στην αντίδραση $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ ο ψευδάργυρος οξειδώνεται από 0 σε +2 και το υδρογόνο ανάγεται από +1 σε 0.
4. Στην αντίδραση αυτή κανενός στοιχείου ο Α.Ο. δεν μεταβάλλεται, δηλαδή η αντίδραση είναι μεταθετική.
5. Και η αντίδραση αυτή είναι μεταθετική.

Εφαρμογή

Να βρεθεί ποιες από τις επόμενες αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγικές και ποιες όχι. Σε κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής να βρεθεί ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται.

1. $2Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$
2. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$
3. $2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$
4. $CO_2 + 2\,KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$
5. $C + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$

5.2 Κυριότερα οξειδωτικά - αναγωγικά. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Παρατηρούμε στην αντίδραση $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ότι το O_2, το οποίο ανάγεται, προκαλεί οξείδωση στον C και ο C, ο οποίος οξειδώνεται, προκαλεί αναγωγή στο O_2. Στο παράδειγμα αυτό το οξυγόνο χαρακτηρίζεται ως οξειδωτική ουσία, ενώ ο άνθρακας ως αναγωγική ουσία. Για να γίνει όμως οξείδωση δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά οποιοδήποτε στοιχείο ή ένωση ή ιόν, που έχει άτομο διατεθειμένο να κατέβει την κλίμακα τιμών αριθμού οξείδωσης του (βλέπε σχήμα στην επόμενη σελίδα). Γενικεύοντας μπορούμε να ορίσουμε:

➢ *Οξειδωτικές ουσίες ή απλά οξειδωτικά ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν οξείδωση.*

Τα οξειδωτικά περιέχουν άτομα που μπορούν να αναχθούν, που μπορούν δηλαδή να ελαττώσουν τον αριθμό οξείδωσης τους. Π.χ. το πυκνό διάλυμα HNO_3 χαρακτηρίζεται ως οξειδωτικό, καθώς κατά την μετατροπή του σε NO_2, το άζωτο κατεβαίνει από +5 σε +4 την κλίμακα αριθμών οξείδωσης του.
Αυτή την αντίδραση μπορούμε να τη συμβολίσουμε είτε με ημιαντίδραση ιόντων - ηλεκτρονίων:

$HNO_3 + e^- + H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O$

ή απλά: $H\overset{5+}{N}O_3 \rightarrow \overset{4+}{N}O_2 + \ldots$

στην οποία φαίνεται η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του αζώτου.

Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να ορίσουμε τα αναγωγικά:

➢ *Αναγωγικές ουσίες ή απλά αναγωγικά ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν αναγωγή.*

Τα αναγωγικά περιέχουν άτομα που μπορούν να οξειδωθούν, που μπορούν δηλαδή να αυξήσουν τον αριθμό οξείδωσης τους. Π.χ. το H_2S χαρακτηρίζεται ως αναγωγικό, καθώς κατά την μετατροπή σε S, το θείο ανεβαίνει την κλίμακα αριθμών οξείδωσης του από -2 σε 0.

Αυτή την αντίδραση μπορούμε να την περιγράψουμε με μια ημιαντίδραση ιόντων - ηλεκτρονίων:

$H_2S \rightarrow S + 2e^- + 2H^+$

ή απλά :

$H_2S^{2-} \rightarrow S^0 + \ldots$

στην οποία φαίνεται η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του θείου.

Στους πίνακες που ακολουθούν αναφέρονται οι πιο συνηθισμένες οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3 : Κυριότερες οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Στοιχεία

Οξειδωτικά στοιχεία είναι τα αμέταλλα τα οποία έχουν την ακόλουθη σειρά οξειδωτικής ισχύος: F_2, O_3, Cl_2, Br_2, O_2, I_2, S

Δηλαδή το Cl_2 είναι πιο οξειδωτικό από το Br_2. Έτσι έχουμε:

$Cl_2 + 2\,NaBr \rightarrow 2\,NaCl + Br_2$

Συνοπτικά ισχύει:

$X_2 \rightarrow 2X^- + \ldots$ (X: F, Cl, Br, I)

$O_2 \rightarrow O^{2-} + \ldots$

$O_3 \rightarrow O_2 + O^{2-} + \ldots$

Οξείδια

$MnO_2 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + \ldots$ (ομοίως το PbO_2)

$CuO \rightarrow Cu^0 + \ldots$ (ομοίως το Ag_2O)

$H_2O_2 \rightarrow H_2O^{2-} + \ldots$

$SO_2 \rightarrow S^0 + \ldots$

Οξέα

H_2SO_4 (πυκνό) $\rightarrow SO_2 + \ldots$

HNO_3 (αραιό) $\rightarrow NO + \ldots$

HNO_3 (πυκνό) $\rightarrow NO_2 +$

Άλατα

$KMnO_4 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + \ldots$

$K_2Cr_2O_7 + H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} \ldots$

Άλατα που περιέχουν μέταλλο με τον ανώτερο Α.Ο. αυτού π.χ.

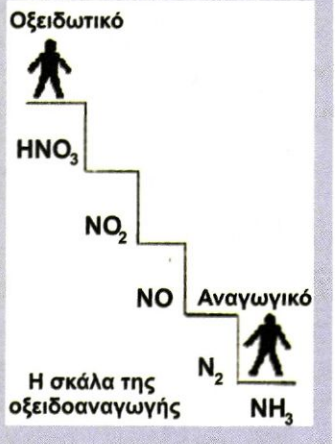
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + \ldots$ και $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+} \ldots$

οξυγονούχα άλατα αλογόνων → αλογονούχα άλατα

π.χ. $KClO_3 \rightarrow KCl + \ldots$

$CaOCl_2$(χλωράσβεστος) $\rightarrow CaCl_2 + \ldots$

• Η οξειδωτική ουσία:
- προκαλεί οξείδωση
- ανάγεται
- προσλαμβάνει ηλεκτρόνια
- κατεβαίνει τη σκάλα οξειδοαναγωγής (ο Α.Ο. μειώνεται)



• Η αναγωγική ουσία:
- προκαλεί αναγωγή
- οξειδώνεται
- αποβάλει ηλεκτρόνια
- ανεβαίνει τη σκάλα οξειδοαναγωγής (ο Α.Ο. αυξάνεται)

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ

Στοιχεία

Μέταλλα

Η σειρά αναγωγικής ισχύος των μετάλλων σε σχέση με το υδρογόνο είναι: K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Δηλαδή το K είναι πιο αναγωγικό από το Na. Έτσι, $K + NaCl \rightarrow KCl + Na$

Γενικά ισχύει: $M \rightarrow M^{x+} + \ldots$

Ορισμένα αμέταλλα (π.χ. C, S, P, H_2)

$C \rightarrow CO_2 + \ldots$, $H_2 \rightarrow H_2O + \ldots$

$S \rightarrow H_2SO_4 + \ldots$, $P \rightarrow H_3PO_4 + \ldots$

Οξείδια

$SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + \ldots$, $CO \rightarrow CO_2 + \ldots$

$H_2O_2 \rightarrow O_2 + \ldots$

Οξέα

$2\,HX \rightarrow X_2 + \ldots$ (X = Cl, Br, I)

$H_2S \rightarrow S^0 + \ldots$

$H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + \ldots$ (Γενικά, -ώδη οξέα → -ικά οξέα)

Άλατα

$Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + \ldots$ (Γενικά, -ώδη άλατα → -ικά άλατα)

$2NaX \rightarrow X_2 + \ldots$ (X = Cl,Br,I)

$Na_2S \rightarrow S + \ldots$

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \ldots$ (ομοίως $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$)

Αμμωνία

$2NH_3 \rightarrow N_2 + \ldots$

Συμπλήρωση αντιδράσεων οξειδοαναγωγής

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, για διδακτικούς λόγους, μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες.

1. Σύνθεση. Στις αντιδράσεις αυτές δύο ή περισσότερα στοιχεία ενώνονται προς σχηματισμό μιας χημικής ένωσης π.χ. $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

2. Αποσύνθεση και διάσπαση. Στην αποσύνθεση μια ένωση διασπάται στα στοιχεία της π.χ. $2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$. Στις αντιδράσεις διάσπασης παράγονται ενώσεις π.χ. $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$. Ωστόσο, υπάρχουν αντιδράσεις διάσπασης που δεν είναι οξειδοαναγωγής, π.χ.

$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

3. Απλή αντικατάσταση. Στις αντιδράσεις αυτές ένα στοιχείο αντικαθίσταται από κάποιο άλλο δραστικότερο του. Η σειρά δραστικότητας των

μετάλλων και αμετάλλων προκύπτει με βάση τη σειρά ηλεκτροθετικότητας και ηλεκτραρνητικότητας, αντίστοιχα (σειρά αναγωγικής και οξειδωτικής ισχύος). Η σειρά αυτή αναφέρεται στον πίνακα 5.3 των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών.

Να παρατηρήσουμε, ότι στις αντικαταστάσεις μετάλλων το μέταλλο εμφανίζεται στα προϊόντα με το μικρότερο αριθμό οξείδωση (εκτός από το Cu που δίνει Cu^{2+}) π.χ. $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$.

4. Πολύπλοκες αντιδράσεις. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται οι αντιδράσεις εκείνες που δεν μπορούν να υπαχθούν σε μια από τις προηγούμενες κατηγορίες. π.χ. $3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O$

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι:

α. οξείδωση μετάλλων με οξειδωτικά οξέα

Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή:

M + πυκνό - θερμό H_2SO_4 → θειικό άλας + SO_2 + H_2O

M + πυκνό HNO_3 → νιτρικό άλας + NO_2 + H_2O

M + αραιό HNO_3 → νιτρικό άλας + NO + H_2O

Όπου, M μέταλλο εκτός Pt και Au. Επίσης, το άλας που προκύπτει φέρει το μέταλλο συνήθως με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης του.

π.χ. $Cu + 4HNO_3$ (πυκνό) $\rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

β. οξείδωση αμετάλλων με οξειδωτικά οξέα

Από τις αντιδράσεις αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν όσες δίνονται στον πίνακα:

	C	P	S	I
πυκνό - θερμό H_2SO_4	CO_2	H_3PO_4	SO_2	_
πυκνό HNO_3	CO_2	H_3PO_4	H_2SO_4	HIO_3
αραιό HNO_3	_	H_3PO_4	H_2SO_4	_

π.χ. $I_2 + 10HNO_3$ (πυκνό) $\rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$

Οι αντιδράσεις της κατηγορίας 1, 2, 3, μπορούν εύκολα να ισοσταθμιστούν. Όμως, η ισοστάθμιση (η εύρεση των συντελεστών) των «πολύπλοκων» οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων παρουσιάζει κάποια δυσκολία. Δύο μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ισοστάθμιση μιας πολύπλοκης αντίδρασης οξειδοαναγωγής:

1. ***Μέθοδος ημιαντιδράσεων.*** Αυτή στηρίζεται στις ημιαντιδράσεις ιόντων - ηλεκτρονίων της οξειδωτικής και αναγωγικής ουσίας.

2. ***Μέθοδος μεταβολής του αριθμού οξείδωσης.*** Αυτή βασίζεται στις μεταβολές του αριθμού οξείδωσης του οξειδωτικού και αναγωγικού.

• Το «βασιλικό νερό», που είναι μίγμα HNO_3 και HCl με αναλογία mol 1:3, οξειδώνει όλα τα μέταλλα ακόμα και τα ευγενή Au και Pt. Κατά την αντίδραση αυτή το μέταλλο μετατρέπεται σε χλωριούχο άλας με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, ενώ εκλύεται NO.

Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι για την εφαρμογή της μιας ή της άλλης μεθόδου απαιτείται η γνώση των προϊόντων αντίδρασης, τα οποία προκύπτουν με βάση τους πίνακες των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών. Παρακάτω περιγράφεται η μέθοδος της μεταβολής του αριθμού οξείδωσης, η οποία σε πολλές περιπτώσεις φαίνεται απλούστερη της πρώτης. Ακολουθούν αρκετά παραδείγματα για την εμπέδωση της μεθόδου.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ «ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΥ» ΜΟΡΦΗΣ

1. Γράφουμε τα αντιδρώντα (οξειδωτικό - αναγωγικό).

2. Γράφουμε τα προϊόντα αυτών, όπως προκύπτουν από τους πίνακες 5.3 των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών.

3. Ισοσταθμίζουμε τα οξειδωτικά και αναγωγικά με τα προϊόντα αυτών. Παίρνουμε τόσα άτομα από το στοιχείο που οξειδώνεται όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του στοιχείου που ανάγεται και αντίστροφα, τόσα άτομα από το στοιχείο που ανάγεται όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του στοιχείου που οξειδώνεται. Κατ΄ αυτό τον τρόπο εξασφαλίζουμε:

συνολική μεταβολή Α.Ο. οξειδωτικού = συνολική μεταβολή Α.Ο. αναγωγικού

4. Αν η αντίδραση γίνεται σε όξινο περιβάλλον γράφουμε στα αντιδρώντα τον κατάλληλο αριθμό μορίων οξέος.

5. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα υδρογόνου στα δύο μέλη της χημικής εξίσωσης, προσθέτοντας στο μέλος που χρειάζεται τον κατάλληλο αριθμό μορίων νερού.

Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Οξείδωση NH_3 από CuO

α. Βρίσκουμε από τους πίνακες οξειδωτικών και αναγωγικών τα προϊόντα, που είναι N_2 για την NH_3 και Cu για το CuO.

$NH_3 + CuO \rightarrow N_2 + Cu$

β. Υπολογίζουμε τη μεταβολή του αριθμού οξείδωσης για το στοιχείο που οξειδώνεται και για το στοιχείο που ανάγεται.

N: από -3 → 0 μεταβολή 3

Cu: από +2 → 0 μεταβολή 2 (απόλυτη τιμή)

γ. Παίρνουμε τόσα άτομα N όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του Cu και τόσα άτομα Cu όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του N. Δηλαδή,

$2NH_3 + 3CuO \rightarrow N_2 + 3Cu$

Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται:

συνολική μεταβολή $A.O._N$ = συνολική μεταβολή $A.O._{Cu}$

Παρατήρηση: Αν οι μεταβολές των αριθμών οξείδωσης δεν είναι αριθμοί πρώτοι μεταξύ τους, τότε για να βρούμε τους συντελεστές των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών διαιρούμε τις μεταβολές με το μέγιστο κοινό διαιρέτη τους. Με άλλα λόγια αν οι μεταβολές σχηματίζουν κλάσμα που δέχεται απλοποίηση κάνουμε απλοποίηση και τους απλοποιημένους αριθμούς βάζουμε συντελεστές στη χημική εξίσωση.

δ. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του Η προσθέτοντας στο μέλος της αντίδρασης που χρειάζεται τον κατάλληλο αριθμό μορίων H_2O. Αν έχουμε εργαστεί σωστά τα άτομα του Ο θα πρέπει να είναι ισοσταθμισμένα, όπως φαίνεται στο παράδειγμα:

$2NH_3 + 3CuO \rightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$

2. Οξείδωση C από πυκνό διάλυμα HNO_3

Ο C οξειδώνεται σε CO_2 και το πυκνό διάλυμα HNO_3 ανάγεται σε NO_2.

$$C^0 + 4H\overset{5+}{N}O_3 \rightarrow \overset{4+}{C}O_2 + 4\overset{4+}{N}O_2 + 2H_2O$$

4x1

1x4

3. Οξείδωση Ag από αραιό διάλυμα HNO_3

Ο Ag οξειδώνεται σε $AgNO_3$ και το αραιό διάλυμα HNO_3 ανάγεται σε NO.

$$3Ag^0 + (3+1)\,H\overset{5+}{N}O_3 \rightarrow 3\overset{1+}{Ag}NO_3 + 1\overset{2+}{N}O + 2H_2O$$

1x3

3x1

Για να σχηματιστούν τα 3 mol $AgNO_3$ χρειάζονται άλλα 3 mol HNO_3 (τα οποία δρουν ως οξύ). Δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση το HNO_3 έχει διπλό ρόλο, δρα ως οξειδωτικό και ως οξύ.

4. Οξείδωση CO από $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4

Το CO οξειδώνεται σε CO_2 και το Mn^{7+} ανάγεται σε Mn^{2+} δηλαδή σε $Mn^{2+}SO_4$, ενώ το K^+ δε συμμετέχει στην οξειδοαναγωγική δράση.

$$5\overset{2+}{C}O + 2K\overset{7+}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5\overset{+4}{C}O_2 + 2\overset{2+}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

2x5

5x2

5. Οξείδωση $FeCl_2$ από $K_2Cr_2O_7$ παρουσία HCl

Ο $FeCl_2$ οξειδώνεται σε $FeCl_3$ και το Cr^{6+} του $K_2Cr_2O_7$ ανάγεται σε Cr^{3+}, δηλαδή σε $CrCl_3$.

$$6\overset{2+}{Fe}Cl_2 + K_2\overset{6+}{Cr}{}_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6\overset{3+}{Fe}Cl_3 + 2\overset{3+}{Cr}Cl_3 + 2KCl + 7H_2O$$

1x6

3x2

Υπολογίζουμε τη μεταβολή για το 1 άτομο Cr που είναι 3 και για το 1 άτομο Fe που είναι 1. Στη συνέχεια ο τύπος του $K_2Cr_2O_7$ μας αναγκάζει να πάρουμε 2 άτομα Cr και αντίστοιχα 6 άτομα Fe. Για το σχηματισμό

• Στην πραγματικότητα όταν επιδρά διάλυμα HNO_3 σε ένα στοιχείο σχηματίζεται μίγμα οξειδίων του αζώτου. Όσο αραιότερο είναι το διάλυμα τόσο περισσότερο NO εκλύεται και όσο πυκνότερο είναι το διάλυμα τόσο περισσότερο NO_2 ελευθερώνεται.

• Ορισμένα οξειδωτικά όπως, το $KMnO_4$ (υπερμαγγανικό κάλιο), το $K_2Cr_2O_7$ (διχρωμικό κάλιο) και MnO_2 απαιτούν όξινο περιβάλλον για την εκδήλωση του οξειδωτικού τους χαρακτήρα. Συνήθως ως οξύ στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται το H_2SO_4.

των χλωριούχων αλάτων χρειάζονται 26 ιόντα Cl^-. Απ΄ αυτά 12 Cl^- προέρχονται από το $FeCl_2$ και 14 από το HCl.

6. Οξείδωση SO_2 από πυκνό διάλυμα HNO_3

Το SO_2 ανάλογα με το περιβάλλον μπορεί να δράσει ως αναγωγικό παρουσία οξειδωτικού και να δώσει H_2SO_4 ($\overset{..}{S}O_2 \rightarrow H_2\overset{..}{S}O_4$) ή ως οξειδωτικό παρουσία αναγωγικού και να δώσει S ($\overset{..}{S}O_2 \rightarrow S^o$).
Στην προκειμένη περίπτωση η παρουσία του HNO_3 (ισχυρό οξειδωτικό) προκαλεί την αναγωγική δράση του H_2SO_4.

$$\overset{4+}{S}O_2 + 2H\overset{5+}{N}O_3 \xrightarrow{\text{πυκνό}} H_2\overset{6+}{S}O_4 + \overset{4+}{N}O_2$$

2x1

1x2

7. Οξείδωση H_2S από SO_2

Το H_2S δρα ως αναγωγικό και το SO_2 ως οξειδωτικό. Δηλαδή έχουμε:

$$\overset{4+}{S}O_2 + 2H_2\overset{2-}{S} \rightarrow \overset{0}{S} + 2\overset{0}{S} + 2H_2O$$

4x1

2x2

8. Οξείδωση H_2O_2 από $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4

Το H_2O_2 παρουσία οξειδωτικού δρα ως αναγωγικό, οπότε το οξυγόνο του οξειδώνεται $H_2O_2^{1-} \rightarrow O_2^0 + \ldots$
Αντίθετα, παρουσία αναγωγικού το H_2O_2 δρα ως οξειδωτικό και το οξυγόνο του ανάγεται $H_2O_2^{1-} \rightarrow 2\,H_2O^{2-} + \ldots$.
Στη συγκεκριμένο παράδειγμα το $KMnO_4$ ως οξειδωτικό προκαλεί την αναγωγική δράση του H_2O_2. Δηλαδή,

$$5H_2\overset{1-}{O_2} + 2K\overset{7+}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5\overset{0}{O_2} + 2\overset{2+}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

1x10

5x2

Γενική παρατήρηση

Να παρατηρήσουμε, ότι με τη βοήθεια των κανονικών δυναμικών οξείδωσης - αναγωγής (E^o), που θίγονται στην ύλη της Γ΄ Λυκείου, μπορεί κανείς να αναγνωρίσει σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση ποιο σώμα είναι οξειδωτικό και ποιο αναγωγικό. Έτσι, μπορεί να δοθεί τέλος στην ανάγκη απομνημόνευσης των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών, που δίνονται στους πίνακες 5.3 και που επί του παρόντος αποτελούν τη βάση για τη συμπλήρωση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

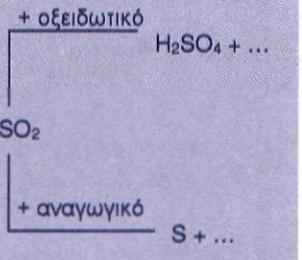
Παράδειγμα 5.2

Διαθέτουμε δύο μεταλλικά δοχεία το ένα είναι από χαλκό και το άλλο από αλουμίνιο (αργίλιο). Σε ποιο από τα δύο δοχεία θα αποθηκεύατε διάλυμα $FeSO_4$ και σε ποιο διάλυμα $Mg(NO_3)_2$;

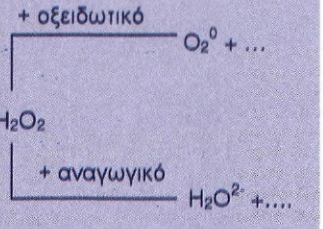
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

• Οι αντιδράσεις με $KMnO_4$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε ανιχνεύσεις, καθώς το χρώμα του όξινου διαλύματος $KMnO_4$ είναι ερυθροϊώδες και μετατρέπεται σε άχρωμο (ιόντα Mn^{2+}). Αντίστοιχα, το όξινο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ έχει πορτοκαλί χρώμα και μετατρέπεται σε πράσινο (ιόντα Cr^{3+}).

• Οξειδωτική - αναγωγική δράση SO_2



• Οξειδωτική - αναγωγική δράση H_2O_2



Η αποθήκευση διαλύματος $FeSO_4$ στο αλουμινένιο δοχείο προκαλεί την αντίδραση:

$3FeSO_4 + 2Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3Fe$

Αυτό συμβαίνει επειδή το Al είναι πιο δραστικό από το Fe (θυμηθείτε τη σειρά ηλεκτροθετικότητας).

Αντίθετα, αν αποθηκεύσουμε το $FeSO_4$ στο χάλκινο δοχείο καμιά χημική αντίδραση δε λαμβάνει χώρα, καθώς ο Cu είναι λιγότερο δραστικός από το Fe. Επίσης το διάλυμα του $Mg(NO_3)_2$ μπορεί να αποθηκευθεί σε οποιοδήποτε δοχείο άφοβα, αφού τόσο το Al όσο και ο Cu είναι λιγότερα δραστικά από το Mg.

Συνεπώς, το διάλυμα του $FeSO_4$ προτείνεται να αποθηκευτεί στο χάλκινο δοχείο και το διάλυμα του $Mg(NO_3)$ στο αλουμινένιο δοχείο.

Εφαρμογή

Σε ποιο δοχείο θα επιλέγατε να αποθηκεύσετε διάλυμα $ZnCl_2$ σε σιδερένιο ή αλουμινίου;

Παράδειγμα 5.3

Πόσα λίτρα Cl_2 σε STP συνθήκες εκλύονται κατά την αναγωγή 17,4 g MnO_2 με περίσσεια διαλύματος HCl;

ΛΥΣΗ

Με βάση τη χημική εξίσωση έχουμε:

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

1 mol	1 mol	ή
87 g	22,4 L	
17,4 g	x;	

Συνεπώς, x = 4,48 L Cl_2 σε STP.

Εφαρμογή

Πόσα λίτρα SO_2 σε STP συνθήκες ελευθερώνονται κατά την αντίδραση 6,35 g Cu με περίσσεια πυκνού διαλύματος H_2SO_4; 2,24 L

Παράδειγμα 5.4

1,3 g μετάλλου (M) που είναι δραστικότερο από το H_2 και εμφανίζεται στις ενώσεις του με αριθμό οξείδωσης +2, διαλύεται σε περίσσεια αραιού διαλύματος H_2SO_4, οπότε ελευθερώνονται 448 mL H_2 σε STP. Ποια είναι η σχετική ατομική μάζα, A_r, του M;

ΛΥΣΗ

$$M + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{αραιό}} MSO_4 + H_2$$

	1 mol		1 mol
ή	A_r g	=	22400 mL
	1,3g		448 mL

ή $A_r = 65$.

Εφαρμογή

5,6 g σιδήρου προστίθενται σε περίσσεια διαλύματος HCl, οπότε ελευθερώνονται 2,24 L H_2 σε STP. Ποια είναι η σχετική ατομική μάζα του σιδήρου; Να σημειωθεί ότι στις αντιδράσεις απλής αντικατάστασης το μέταλλο παίρνει συνήθως το μικρότερο αριθμό οξείδωσης.

5.3 Ηλεκτροχημεία Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος Ηλεκτρόλυση - Μηχανισμός - Εφαρμογές

Ηλεκτροχημεία

Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό σώμα. Όταν το αναγωγικό και το οξειδωτικό είναι σε άμεση επαφή (π.χ. σ' ένα διάλυμα) τότε έχουμε μια κλασική οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση. Αν όμως τα δύο αυτά σώματα δε βρίσκονται σε άμεση επαφή αλλά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το αναγωγικό στο οξειδωτικό σώμα μέσω μιας τρίτης ουσίας, όπως είναι ένας μεταλλικός αγωγός, τότε μιλάμε για μια ***ηλεκτροχημική αντίδραση***. Ο δε κλάδος της χημείας που μελετά τις αντιδράσεις αυτές ονομάζεται **ηλεκτροχημεία**. Η ηλεκτροχημεία είναι ένας πολύ δυναμικός κλάδος της χημείας με πολλές εφαρμογές, που περιλαμβάνει δύο ενότητες:

1. Ηλεκτρόλυση

Κατά την ηλεκτρόλυση με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος προκαλείται μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, που δε θα μπορούσε από μόνη της να πραγματοποιηθεί. Κατ΄ αυτό τον τρόπο μετατρέπεται η ηλεκτρική ενέργεια σε χημική, η δε αντίστοιχη διάταξη ονομάζεται ***ηλεκτρολυτικό στοιχείο***. Η ηλεκτρόλυση βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως για την παραγωγή πολλών ουσιών π.χ. Na, Ca, Al, Cl_2, NaOH, στην ***επιμετάλλωση***, δηλαδή την κάλυψη της επιφάνειας «αγενέστερων» μετάλλων (π.χ.Fe, Zn) από «ευγενέστερα» (π.χ. Au, Ag) κλπ.

2. Γαλβανικά στοιχεία (μπαταρίες)

Τα γαλβανικά στοιχεία είναι διατάξεις στις οποίες μετατρέπεται η χημική ενέργεια, που ελευθερώνεται από μια αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής, σε ηλεκτρική. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω χημικών αντιδράσεων (μπαταρίες), εξελίσσεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Ήδη, πέρα από τις γνωστές εφαρμογές, κατασκευάζονται μπαταρίες που κινούν αυτοκίνητα (ηλεκτρικό αυτοκίνητο), ώστε να μειωθεί η μόλυνση από την καύση της βενζίνης και ο θόρυβος από τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Την τελευταία αυτή ενότητα θα τη μελετήσουμε στην Γ΄ Λυκείου.

Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος

Οι αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος είναι δύο ειδών:

1. Οι μεταλλικοί αγωγοί είναι μέταλλα ή κράματα που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

2. Οι ηλεκτρολυτικοί αγωγοί είναι τήγματα ιοντικών ενώσεων (π.χ. αλάτων και υδροξειδίων μετάλλων) ή υδατικά διαλύματα που περιέχουν ιόντα (π.χ. οξέων, βάσεων και αλάτων). Η ηλεκτρολυτική αγωγή οφείλεται στη κίνηση ιόντων και ολοκληρώνεται, όπως θα δούμε μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

• Διαφορές μεταλλικών και ηλεκτρολυτικών αγωγών:
α. η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του ηλεκτρολύτη προκαλεί διάσπαση (ηλεκτρόλυση), ενώ μέσου του μεταλλικού αγωγού προκαλεί μόνο θερμικές μεταβολές.
β. με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη αυξάνεται, ενώ του μεταλλικού αγωγού μειώνεται.

Ηλεκτρόλυση

Ηλεκτρόλυση είναι η ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές χημικές αντιδράσεις με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

• Ηλεκτρόλυση: προέρχεται από τις Ελληνικές λέξεις, λύω (ελευθερώνω) και ηλεκτρισμός.

Ένα απλό πείραμα, που θα μας βοηθήσει να καταλάβουμε τι είναι ηλεκτρόλυση, περιγράφεται στο σχήμα 5.1. Μια ποσότητα NaCl θερμαίνεται και διατηρείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του NaCl, ώστε να μείνει σε υγρή κατάσταση. Δύο ***αδρανή ηλεκτρόδια*** εισάγονται στο τήγμα και μια πηγή συνεχούς ρεύματος συνδέεται με τα ηλεκτρόδια. Με την εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

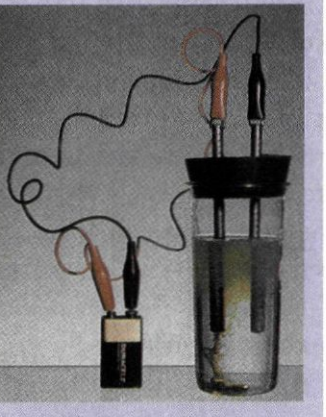
• Το αδρανές ηλεκτρόδιο δρα απλά ως φορέας ρεύματος, χωρίς να συμμετέχει σε κάποια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Συνήθως ως αδρανή ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ο λευκόχρυσος και ο γραφίτης.

Στην κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων οδεύουν λόγω έλξης τα κατιόντα Na^+. Φθάνοντας εκεί προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (***αναγωγή***) και μεταπίπτουν σε ουδέτερα άτομα:

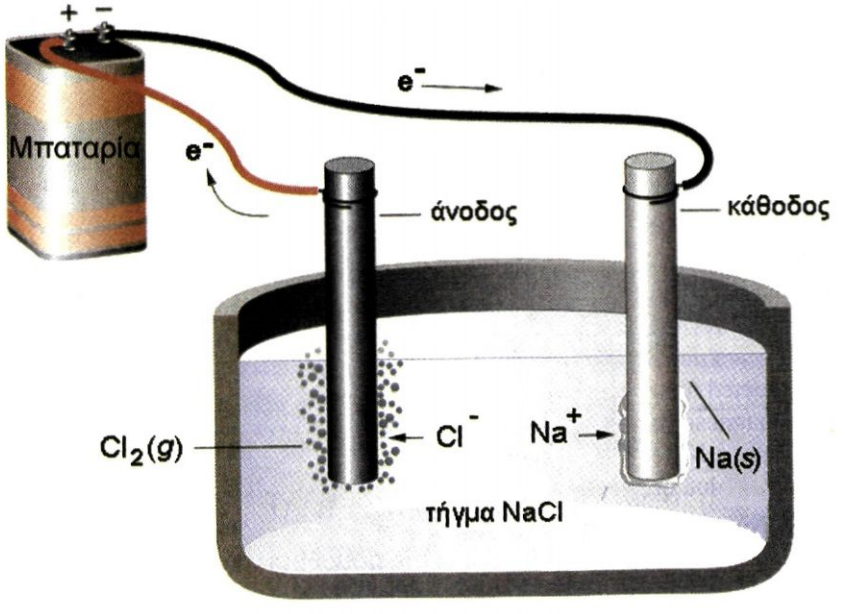
$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$$

Στην άνοδο (θετικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει έλλειψη ηλεκτρονίων οδεύουν τα ανιόντα Cl^-. Εκεί, αποβάλλουν ηλεκτρόνια (***οξείδωση***) οπότε μεταπίπτουν σε ουδέτερα ασταθή άτομα και στη συνέχεια συνδέονται ανά δύο σχηματίζοντας μόρια χλωρίου:

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow 2Cl \rightarrow Cl_2$$



Πειραματική διάταξη ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου.



ΣΧΗΜΑ 5.1 Διαγραμματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης τήγματος NaCl. Στην κάθοδο γίνεται αναγωγή και σχηματίζεται νάτριο. Στην άνοδο γίνεται οξείδωση και ελευθερώνεται χλώριο.

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι μέσω του ηλεκτρολύτη δε ρέουν ηλεκτρόνια. Αυτά παράγονται από τη πηγή του συνεχούς ρεύματος, φτάνουν από τον εξωτερικό αγωγό στην κάθοδο και εκεί καταναλώνονται σε μια αναγωγική αντίδραση. Άλλα ηλεκτρόνια γεννιούνται στην άνοδο από μια οξειδωτική δράση και απομακρύνονται μέσω αυτής προς την πηγή.
Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι,

➢ *ηλεκτρόλυση είναι το σύνολο των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα όταν σε ένα τήγμα ή διάλυμα ηλεκτρολύτη (ηλεκτρολυτικό αγωγό) εφαρμόσουμε κατάλληλη διαφορά δυναμικού.*

Η συσκευή που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση ονομάζεται ***ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή βολτάμετρο*** (δοχείο, ηλεκτρόδια, πηγή ρεύματος).

Μηχανισμός ηλεκτρόλυσης

Τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης τήγματος ιοντικής ένωσης είναι προφανή π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος βρωμιούχου μαγνησίου έχουμε:

κάθοδος (-): $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$ (αναγωγή)

άνοδος (+): $2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2$ (οξείδωση)

Στην περίπτωση όμως ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη τα πράγματα περιπλέκονται. Δηλαδή, οι αντιδράσεις που γίνονται στην κάθοδο ή στην άνοδο δεν είναι πλέον προφανείς, καθώς στο διάλυμα εκτός από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη υπάρχουν και μόρια νερού και τα προϊόντα ιοντισμού αυτού H_3O^+ και OH^-. Οι ουσίες αυτές μπορούν να πάρουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ανάλογα με τη συγκέντρωση τους. Και δε φτάνει μόνο αυτό. Είναι δυνατόν το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια να προκαλέσουν δευτερεύουσες αντιδράσεις, είτε με τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης, είτε με το διάλυμα. Για να αποφευχθούν οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων χρησιμοποιούμε συχνά αδρανή ηλεκτρόδια π.χ. από λευκόχρυσο (Pt).

Η πρόβλεψη των αντιδράσεων που γίνονται στα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να γίνει με βάση τις τιμές των κανονικών δυναμικών ηλεκτροδίου, E^o, των διαφόρων ουσιών στο διάλυμα. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αποτελεί μέτρο της ευκολίας οξείδωσης ή αναγωγής μιας ουσίας και συνεπώς συσχετίζεται με την ευκολία εκφόρτισης των ιόντων στο διάλυμα. Την έννοια όμως του κανονικού δυναμικού θα θίξουμε στην ύλη της Γ΄ Λυκείου, γι' αυτό επί το παρόντος θα αρκεστούμε στην καταγραφή μιας σειράς εκφόρτισης κατιόντων και ανιόντων, με βάση την οποία θα μπορούμε να προβλέπουμε τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης. Να σημειωθεί ότι οι η σειρά αυτή ισχύει με την προϋπόθεση ότι τα ιόντα έχουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις στον ηλεκτρολυτικό αγωγό και ότι τα ηλεκτρόδια είναι αδρανή.

1. Στην κάθοδο η ***σειρά εκφορτίσεως για τα συνήθη κατιόντα*** είναι:

Au^{3+}, Pt^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, H^+(οξύ), Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}, $[H_2O]$, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, K^+

• Ιοντισμός νερού:

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

ή $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

• Δυναμικό ηλεκτροδίου ιόντος μπορεί να οριστεί ως η ελάχιστη διαφορά δυναμικού που πρέπει να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο, ώστε να εκφορτιστεί το ιόν.

Για παράδειγμα κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος $AgNO_3$, στην κάθοδο εκφορτίζεται εκλεκτικά το Ag^+ έναντι του ιόντος H^+. Δηλαδή έχουμε: $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$ και όχι $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.
Ομοίως, αν ηλεκτρολυθεί διάλυμα NaCl, στην κάθοδο σχηματίζεται H_2 και όχι Na.
2. Στην άνοδο η ***σειρά εκφορτίσεως για τα συνήθη ανιόντα*** είναι:

S^{2-}, OH^- (βάση), J^-, $[H_2O]$, Br^-, Cl^-, οξυγονούχα ιόντα, F^-

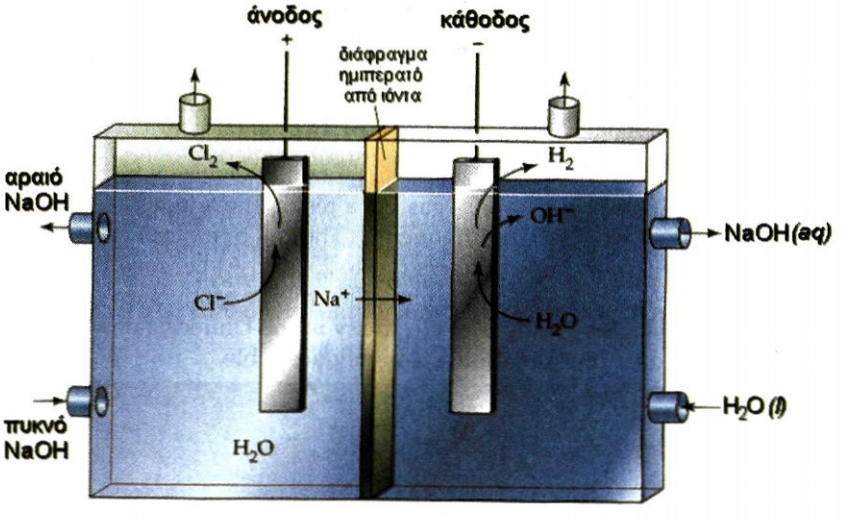
Δηλαδή αν ηλεκτρολυθεί υδατικό διάλυμα NaCl, στην άνοδο έχουμε:
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ και όχι $2OH^- \rightarrow H_2O + ½ O_2 + 2e^-$
Αν ηλεκτρολυθεί διάλυμα Na_2SO_4 στην άνοδο έχουμε έκλυση O_2, που οφείλεται στην αντίδραση: $2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + ½O_2$.
Για την εμπέδωση των παραπάνω δίνεται σειρά παραδειγμάτων.

Παραδείγματα ηλεκτρολύσεων - Εφαρμογές

α. Ηλεκτρόλυση διαλύματος H_2SO_4 (με ηλεκτρόδια Pt)
Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού αγωγού είναι: H^+, OH^-, SO_4^{2-}, H_2O.
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:
κάθοδος (-) : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
άνοδος (+) : $2OH^- \rightarrow H_2O + ½O_2 + 2e^-$

β. Ηλεκτρόλυση διαλύματος KOH (με ηλεκτρόδια Pt)
Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού αγωγού είναι: K^+, OH^-, H^+, H_2O
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που διεξάγονται είναι:
κάθοδος (-) : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
άνοδος (+): $2OH^- \rightarrow H_2O + ½O_2 + 2e^-$

γ. Ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl (με ηλεκτρόδια C)
Σύσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού: Na^+, Cl^-, H^+, OH^-, H_2O.
Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:
κάθοδος (-): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ή ορθότερα $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
άνοδος (+): $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
Η μέθοδος αυτή αξιοποιείται για τη βιομηχανική παρασκευή του NaOH και Cl_2 (βλέπε σχήμα 5.2).



• Να παρατηρήσουμε ότι η σειρά εκφόρτισης των κατιόντων και ανιόντων είναι η αντίστροφη της σειράς δραστικότητας των μετάλλων και αμετάλλων, αντίστοιχα.

• Ο σχηματισμός H_2 κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaCl οφείλεται στην αντίδραση:
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

• Ο σχηματισμός O_2 κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος $AgNO_3$ οφείλεται στην αντίδραση:
$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$

• Οι κυριότερες εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης είναι:
1. παρασκευές
α. μετάλλων π.χ. Na
β. αμετάλλων π.χ. Cl_2
γ. ενώσεων π.χ. NaOH
2. καθαρισμός μετάλλων
3. επιμετάλλωση.

ΣΧΗΜΑ 5.2. Διαγραμματική απεικόνιση της ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου για την παραγωγή καυστικού νατρίου και χλωρίου.

δ. Ηλεκτρόλυση διαλύματος $CuSO_4$ (με ηλεκτρόδια Pt)

Σύσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού: Cu^{2+}, SO_4^{2-}, H^+, OH^-, H_2O.

Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:

κάθοδος (-): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

άνοδος (+): $2OH^- \rightarrow H_2O + ½O_2 + 2e^-$

ε. Ηλεκτρόλυση διαλύματος $CuSO_4$ (με ηλεκτρόδια Cu)

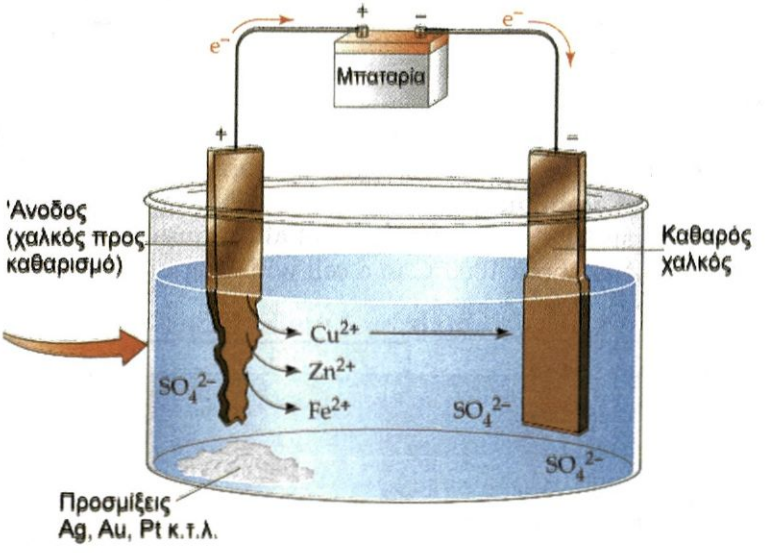
Σύσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού: Cu^{2+}, SO_4^{2-}, H^+, OH^-, H_2O και Cu

Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:

κάθοδος (-): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

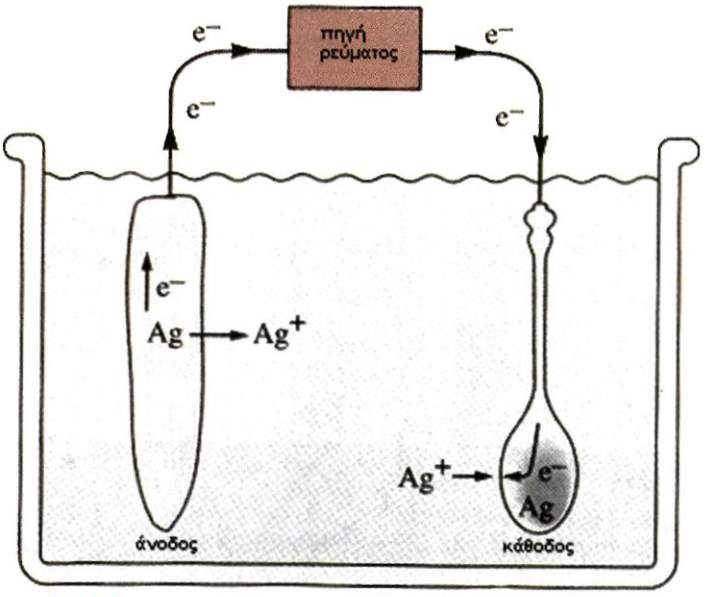
άνοδος (+): $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

Κατ' αυτό τον τρόπο γίνεται μεταφορά μετάλλου από την κάθοδο στην άνοδο. Η τελευταία ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μετάλλων, όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στο σχήμα 5.3.



ΣΧΗΜΑ 5.3 Καθαρισμός Cu με ηλεκτρόλυση. Τα δραστικά μέταλλα (προσμίξεις) όπως π.χ. Zn παραμένουν στο διάλυμα, ενώ τα λιγότερα ηλεκτροθετικά μέταλλα π.χ. Au καταβυθίζονται.

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης είναι η ***επιμετάλλωση.*** Στη βιομηχανία μεταλλικών αντικειμένων (μαχαιροπήρουνα, διακοσμητικά, αυτοκίνητα κλπ.) ένα αντικείμενο φτιαγμένο από ένα μέταλλο ή κράμα συχνά επικαλύπτεται από ένα στρώμα άλλου «ευγενέστερου» μετάλλου, είτε για προστασία, είτε για διακόσμηση. Μια από τις συνηθέστερες μεθόδους επιμετάλλωσης είναι η ηλεκτρόλυση. Το αντικείμενο που πρόκειται να επιμεταλλωθεί γίνεται κάθοδος και μια ποσότητα από το μέταλλο γίνεται άνοδος, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4. Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε διάλυμα άλατος του ευγενούς μετάλλου και συνδέονται με τη πηγή συνεχούς ρεύματος.



ΣΧΗΜΑ 5.4 Επαργύρωση κουταλιού με ηλεκτρόλυση.

5.4 Νόμος ηλεκτρόλυσης

Νόμοι Faraday -Υπολογισμοί

Η πειραματική μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης οδήγησε τον Faraday (1833) στο προσδιορισμό σχέσεων μεταξύ των μαζών που ελευθερώνονται (προϊόντα ηλεκτρόλυσης) και της ποσότητας ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό. Οι ποσοτικές αυτές σχέσεις περιγράφονται από τους ακόλουθους δύο νόμους:

Πρώτος νόμος. Η μάζα της ουσίας που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό.

Δεύτερος νόμος. Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη δίοδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμα (g-eq) αυτών.

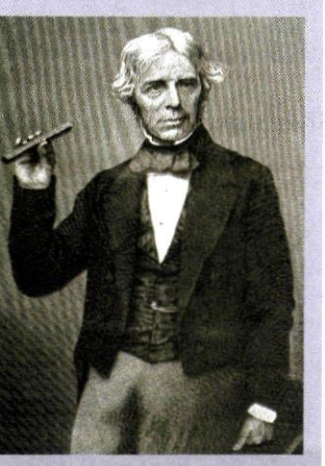
Ένα γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) ιόντος ισούται με το πηλίκο του mol αυτού δια του αριθμού των στοιχειωδών φορτίων αυτού. Δηλαδή, για ένα ιόν της μορφής M^{n+} έχουμε : 1 g-eq =1mol/n

Σήμερα για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των ουσιών που ελευθερώνονται στην κάθοδο και στην άνοδο δε χρειάζεται να χρησιμοποιούμε τους νόμους του Faraday. Εξ΄ άλλου τα τελευταία χρόνια οι εκφράσεις γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) τείνουν να εξαλειφθούν από τη διεθνή βιβλιογραφία.

Ο υπολογισμός των ηλεκτρολυόμενων μαζών μπορεί εύκολα να γίνει με βάση τη στοιχειομετρία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση.

Για τους υπολογισμούς αυτούς θα πρέπει επίσης να γνωρίζουμε ότι,

- *N_A (6,02 10^{23}) ηλεκτρόνια έχουν φορτίο 96 500 C. Η ποσότητα αυτή του φορτίου ονομάζεται σταθερά Faraday και συμβολίζεται, F.*



Ο Michael Faraday (1791-1867) ήταν ένα από τα δέκα παιδιά ενός Άγγλου σιδηρουργού, εγκατέλειψε το σχολείο σε ηλικία 12 ετών για να εργασθεί σ' ένα βιβλιοπωλείο. Ο εργοδότης του (εντελώς παράδοξα για κείνη την εποχή) του επέτρεψε την μελέτη τις ελεύθερες ώρες του. Όταν έγινε 21 ετών επισκέφτηκε τον Davy καθηγητή στο Βασιλικό Ινστιτούτο. Ο Davy εξεπλάγη από τις γνώσεις και τον ενθουσιασμό και του προσέφερε θέση βοηθού στο Ινστιτούτο. Ο Faraday μεταξύ άλλων μελέτησε την υγροποίηση των αερίων και ανακάλυψε το βενζόλιο. Κυρίως όμως έγινε γνωστός από τις εργασίες του στον ηλεκτρισμό. Εκτός των άλλων είναι ο πρώτος που ανακάλυψε τον ηλεκτρικό κινητήρα. Για πολλά χρόνια αρρώστησε από τα υλικά που χρησιμοποιούσε στα πειράματά του, κατά πάσα πιθανότητα από τον υδράργυρο. Ευτυχώς όμως, η υγεία του αποκαταστάθηκε και συνέχισε απρόσκοπτα το επιστημονικό του έργο. Όσο ήταν στη ζωή δεν έτυχε της αναγνώρισης που θα έπρεπε. Ωστόσο, ο ίδιος ένιωθε βαθιά ικανοποίηση για τα επιτεύγματα του.

$$F = N_A\, e = 6{,}02\ 10^{23}\ mol^{-1} \cdot 1{,}062\ 10^{-19}\ C = 96\ 500\ C\ mol^{-1}$$

Για παράδειγμα κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:

Κάθοδος: $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

Άνοδος: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$

Απ' αυτές προκύπτει ότι:

Κατά τη δίοδο 2 mol e^- ελευθερώνονται 2 mol N_A και 1 mol Cl_2.

ή 2 · 96 500 C ελευθερώνουν 2 mol N_A και 1 mol Cl_2.

Παράδειγμα 5.5

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος H_2SO_4 εκλύονται στην άνοδο 32 g O_2. Ποιο είναι το φορτίο που πέρασε μέσα από το διάλυμα;

ΛΥΣΗ

Άνοδος: $2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + ½O_2$

2 mol e^- ½ mol

ή $\frac{2 \cdot 96\ 500\ C}{x} = \frac{16\ g}{32\ g}$

x = 4 · 96 500 C

Εφαρμογή

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaOH εκλύονται στην άνοδο 8 g O_2. Ποιο είναι το φορτίο που πέρασε από το διάλυμα;

(1 *F*)

Παράδειγμα 5.6

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος $CuSO_4$ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια Cu που ζυγίζουν 20 g το καθένα, ενώ από τον ηλεκτρολύτη πέρασε φορτίο 9 650 C. Ποια είναι η μάζα των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτρόλυση;

ΛΥΣΗ

Κάθοδος: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Άνοδος: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$

Με φορτίο 2 N_A e^- αποτίθεται 1 mol Cu και διαλύεται 1 mol Cu^{2+}

ή $\frac{2 \cdot 96\ 500\ C}{9650\ C}$ " = $\frac{64\ g}{x}$ = " $\frac{64\ g}{y}$

x = 3,2 g και y = 3,2 g

Άρα μετά την ηλεκτρόλυση έχουμε:

$m_{καθόδου}$ = (30+3,2) g = 23,2 g

$m_{ανόδου}$ = (20-3,2) g = 16,8 g

Εφαρμογή

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος $CuSO_4$ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια Cu, που ζυγίζουν 30 g το καθένα, ενώ από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό πέρασε φορτίο19 300 C. Ποια είναι η διαφορά μάζας ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια μετά την ηλεκτρόλυση;

(12,8 g)

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

ΕΝΤΑΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ (A) ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΣ (s)

↓

ΦΟΡΤΙΟ (C)
$q = i\ t$

↓

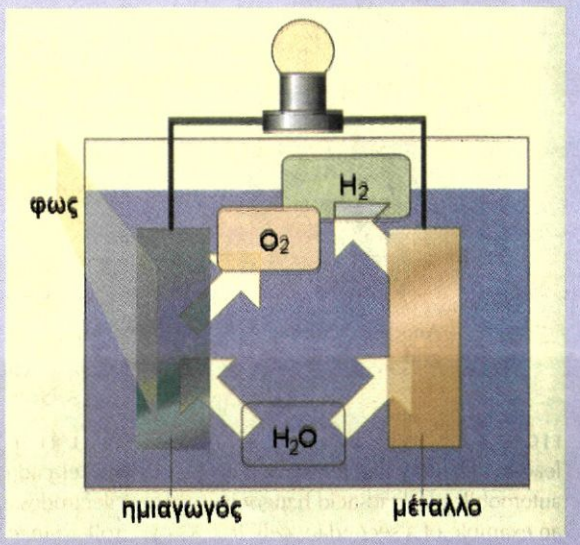
MOL e-
1 *F* = 96 500 C και αντιστοιχεί σε N_A e-

↓

MOL ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ / ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ
Με βάση τη στοιχειομετρία των χημικών εξισώσεων

↓

ΜΑΖΑ Ή ΟΓΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ / ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ
1 mol αντιστοιχεί σε μάζα A_r g και σε όγκο 22,4 L(STP)



φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

Γνωρίζεις ότι.....

Τεχνητή φωτοσύνθεση

Το πρόβλημα των καυσίμων εξακολουθεί και είναι οξύ. Το πετρέλαιο, το κάρβουνο και το φυσικό αέριο αρχίζουν να λιγοστεύουν και είναι ήδη ακριβά. Επιπλέον επιβαρύνουν δυσανάλογα το περιβάλλον. Το ιδανικό θα είναι ένα καύσιμο που «ποτέ δεν θα τελειώνει» και κατά την χρήση του δεν θα μολύνει την ατμόσφαιρα. Ένα τέτοιο καύσιμο είναι το ***υδρογόνο***. Από πρώτη όψη αυτό μπορεί να παράγεται με *ηλεκτρόλυση* νερού. Όμως, η απαιτούμενη για την ηλεκτρόλυση ενέργεια είναι μεγαλύτερη από εκείνη που θα παίρνουμε από την καύση του H_2 .

Η φύση όμως μας έχει προμηθεύσει το «εργοστάσιο» για την παραγωγή του H_2. Το χημικό αυτό εργοστάσιο υπάρχει ακόμα και σε κάθε αυλή των σπιτιών. Και αυτό δεν είναι άλλο από τα πράσινα φύλλα των φυτών και η διαδικασία είναι η πιο ζωογόνα οξειδοαναγωγική αντίδραση, η *φωτοσύνθεση*. Με αυτήν παράγονται *γλυκόζη* , *κυτταρίνη* και *άμυλο* , αποθηκεύοντας την ηλιακή ενέργεια σαν μελλοντικό καύσιμο, το ξύλο.

Αυτή την λογική προσπαθούν οι επιστήμονες να την υλοποιήσουν και να παράγουν H_2 από ηλεκτρόλυση νερού με μόνη πηγή ενέργειας το ηλιακό φως.. Αυτό το προσπαθούν με τα λεγόμενα *φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία* τα οποία είναι ηλεκτρολυτικά στοιχεία τα οποία πραγματοποιούν την αντίδραση $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{8}O_2$ χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως. Προσέξτε, αυτά διαφέρουν από τα *φωτοβολταϊκά στοιχεία* τα οποία μετατρέπουν το ηλιακό φως απευθείας σε ροή ηλεκτρονίων (ρεύμα.). Αυτά όπως είπαμε παράγουν H_2 το οποίο θα χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο.

Οι συσκευές αυτές σαν *άνοδο* χρησιμοποιούν *ημιαγωγούς* και σαν *κάθοδο* αδρανή μέταλλα, όπως π.χ. λευκόχρυσο. Η απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων φτάνει το 10%, ενώ εκείνη της φωτοσύνθεσης μόλις το 3%. Η απόδοση αυτή μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση ορισμένων *χρωστικών* οι οποίες απορροφούν έντονα την ηλιακή ακτινοβολία. Για ακόμα μια φορά η επιστήμη αντιγράφει την φύση, διότι μην ξεχνάτε ότι στα πράσινα φύλλα υπάρχει η *χλωροφύλλη* η οποία απορροφά το κόκκινο και το μπλε από τα μήκη κύματος του ηλιακού φωτός.

Ανακεφαλαίωση

1. Αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.) ενός ιόντος σε μια ιοντική ένωση είναι το φορτίο του ιόντος. Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια ομοιοπολική ένωση, ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα ζεύγη ηλεκτρονίων δοθούν σ' εκείνο το άτομο που τα έλκει περισσότερο.

2. Σήμερα πλέον οξείδωση ονομάζεται η αύξηση του Α.Ο. και αναγωγή η ελάττωση του Α.Ο.

3. Οι αντιδράσεις διακρίνονται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγικές και μη οξειδοαναγωγικές ή μεταθετικές.

4. Οξειδωτικά σώματα, ονομάζονται τα σώματα (στοιχεία ή ενώσεις) που προκαλούν οξείδωση, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να αναχθούν. Αναγωγικά σώματα, ονομάζονται τα σώματα (στοιχεία ή ενώσεις) που προκαλούν αναγωγή, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να οξειδωθούν.

5. Η ισοστάθμιση (εύρεση συντελεστών) των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στηρίζεται στην παρατήρηση ότι η συνολική αύξηση του Α.Ο.του αναγωγικού πρέπει να είναι κατ' απόλυτη τιμή ίση με τη συνολική ελάττωση του αριθμού οξείδωσης του οξειδωτικού.

6. Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το σύνολο των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα, όταν σε ένα τήγμα ή διάλυμα ηλεκτρολύτη εφαρμόσουμε κατάλληλη διαφορά δυναμικού.

7. Η σειρά εκφόρτισης στην κάθοδο για τα συνήθη κατιόντα όταν βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις και με αδρανή ηλεκτρόδια είναι:
Au^{3+}, Pt^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, H^{+}(οξύ), Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}, $[H_2O]$, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, K^{+}
Η σειρά εκφόρτισης στην άνοδο για τα συνήθη ανιόντα, όταν βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις και με αδρανή ηλεκτρόδια, είναι:
S^{2-}, OH^{-}(βάση), J^{-}, $[H_2O]$, Br^{-}, Cl^{-}, οξυγονούχα ιόντα, F^{-}.

8. Κατά την ηλεκτρόλυση άνοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση και κάθοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.

9. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων που ελευθερώνονται στα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να γίνει εύκολα με τη στοιχειομετρία. Για τους υπολογισμούς θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι: 1 mol e^{-} (N_A ηλεκτρόνια) έχουν φορτίο 1 Faraday (96 500 C).

Λέξεις – κλειδιά

Αριθμός Οξείδωσης

Οξείδωση

Αναγωγή

Οξειδοαναγωγική αντίδραση

Μεταθετική αντίδραση

Οξειδωτικό σώμα

Αναγωγικό σώμα

Ηλεκτρόλυση

Ηλεκτρολυτικά στοιχεία

Μεταλλικοί αγωγοί

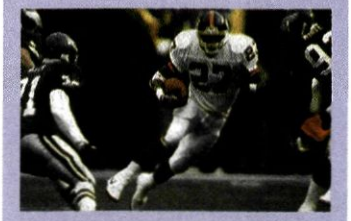
Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί

Άνοδος

Κάθοδος

Σειρά εκφόρτισης

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα



Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι αριθμός οξείδωσης ατόμου ή ιόντος;
2. Ποιοι πρακτικοί κανόνες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του Α.Ο.;
3. Πώς ορίζεται σήμερα η οξείδωση και η αναγωγή;
4. Πώς διακρίνεται μια οξειδοαναγωγική από μια μεταθετική αντίδραση;
5. Τι ονομάζεται οξειδωτική ουσία και τι αναγωγική;
6. Τι ονομάζεται ηλεκτρόλυση;
7. Ποιες είναι οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ των ηλεκτρολυτικών και μεταλλικών αγωγών;
8. Τι ονομάζεται κάθοδος κατά την ηλεκτρόλυση και τι φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε αυτή;
9. Τι ονομάζεται άνοδος κατά την ηλεκτρόλυση και τι φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε αυτή;
10. Ποια είναι η σειρά εκφόρτισης των κυριότερων κατιόντων όταν αυτά βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις;
11. Ποια είναι η σειρά εκφόρτισης των κυριότερων ανιόντων όταν αυτά βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις;
12. Ποιο είναι το φορτίο 1 mol ηλεκτρονίων;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Ορισμοί – Αριθμός οξείδωσης – οξείδωση – αναγωγή

13. Να βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του P στις ουσίες:
H_3PO_4, P_4, PH_3, H_3PO_3.

14. Να βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του Mn στις ουσίες:
MnO_2, K_2MnO_4 (μαγγανικό κάλιο), $KMnO_4$ (υπερμαγγανικό κάλιο).

15. Να βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του Cl στις ουσίες:
HCl, HClO, $KClO_3$, Cl_2, $KClO_4$, ClO-Ca-Cl (χλώριο υποχλωριώδες ασβέστιο ή χλωράσβεστος).

16. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια ομοιοπολική ένωση, ονομάζεται το …… …… που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν σ' εκείνο το άτομο που …….. …….. .

β. Οξείδωση είναι η …… του Α.Ο. ενός ατόμου ή ιόντος.

γ. Οξειδωτικά σώματα ονομάζονται τα σώματα που προκαλούν ……, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να …… .

δ. Αναγωγικά σώματα ονομάζονται τα σώματα που προκαλούν ……, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να …… .

17. Σε κάθε ουσία της πρώτης στήλη να αντιστοιχίσετε τον Α.Ο. του αζώτου σ' αυτή την ουσία που είναι γραμμένη στη δεύτερη στήλη.

1η στήλη	2η στήλη
HNO_3	-2
NO_2	0
HNO_2	-3
NO	+5
N_2O	+4
N_2	+1
NH_2OH	-1
NH_2NH_2	+2
NH_3	+3

18. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ κάθε σωστή από τις επόμενες προτάσεις και με ένα Λ κάθε λανθασμένη πρόταση.

α. Κάθε αποβολή ηλεκτρονίων είναι οξείδωση.

β. Σε κάθε οξείδωση παρατηρείται πραγματική αποβολή ηλεκτρονίων.

γ. Κάθε πρόσληψη ηλεκτρονίων είναι αναγωγή.

δ. Σε κάθε αναγωγή παρατηρείται πραγματική πρόσληψη ηλεκτρονίων.

ε. Οξειδωτικό σώμα είναι αυτό που οξειδώνεται.

στ. Αναγωγικό σώμα είναι αυτό που ανάγεται.

19. Για την αντίδραση $2Na + Br_2 \rightarrow 2NaBr$ ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;

α. Το Na ανάγεται.

β. Το Br_2 οξειδώνεται.

γ. Το Na δρα ως αναγωγικό.

δ. Το Br_2 δρα ως αναγωγικό.

20. Σε κάθε μια έκφραση της πρώτης στήλης, να αντιστοιχίσετε την αντίστοιχη έννοια της δεύτερης στήλης.

I	II
αποβολή ηλεκτρονίων	ανάγεται
αύξηση αριθμού οξείδωσης	αναγωγή
οξειδωτικό	οξείδωση
αναγωγικό	οξείδωση
πρόσληψη ηλεκτρονίων	οξειδώνεται
ελάττωση αριθμού οξείδωσης	αναγωγή

21. Γιατί ο ορισμός «οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου ή ιόντος» είναι γενικότερος από τον ορισμό «οξείδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων»;

22. Ποια από τις επόμενες θερμικές διασπάσεις δεν είναι οξειδοαναγωγή;

α. $2HgO \xrightarrow{\theta} 2Hg + O_2$

β. $2KClO_3 \xrightarrow{\theta} 2KCl + 3O_2$

γ. $CaCO_3 \xrightarrow{\theta} CaO + CO_2$

δ. $CH_4 \xrightarrow{\theta} C + 2H_2$

23. Να συμπληρώσετε κάθε κενό με μια λέξη:

Στην αντίδραση:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$, ο C είναι …… σώμα.

Στην αντίδραση:

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$, ο C είναι …….…... σώμα.

24. Να καθορίσετε το οξειδωτικό και το αναγωγικό σώμα σε κάθε μια από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$P + 5HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO_2 + H_2O$

$CO + FeO \rightarrow Fe + CO_2$

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$

$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$

25. Στην αντίδραση: $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$,

το SO_2 δρα ως …… σώμα, γιατί το θείο ……..... από Α.Ο.= +4 σε Α.Ο.=……. .

Στην αντίδραση: $SO_2 + 2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO_2$,

το SO_2 δρα ως …… σώμα, γιατί το θείο ……..... από Α.Ο.= +4 σε Α.Ο.=……. .

26. Στην αντίδραση: $H_2O_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2H_2O$,

το H_2O_2 δρα ως …… σώμα, γιατί το οξυγόνο …….... από Α.Ο.= -1 σε Α.Ο.=……. .

Στην αντίδραση:

$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$,

το H_2O_2 δρα ως ..... σώμα, γιατί το οξυγόνο ..... από Α.Ο.= -1 σε Α.Ο.=..... .

27. Σε ποια από τις επόμενες αντιδράσεις το SO_2 δρα ως οξειδωτικό;

α. $SO_2 + 2HNO_3 \xrightarrow{\text{πυκνό}} H_2SO_4 + 2NO_2$

β. $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$

γ. $SO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + S$

δ. $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$

28. Σε ποια από τις επόμενες αντιδράσεις το H_2S δρα ως οξειδωτικό;

α. $H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$

β. $H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$

γ. $3H_2S + 2HNO_3 \xrightarrow{\text{αρ}} 3S + 2NO + 4H_2O$

δ. $H_2S + Mg \rightarrow MgS + H_2$

29. Σε βιβλίο οργανικής χημείας αναφέρονται οι ακόλουθες 3 αντιδράσεις:

α. $2CHCl_3 + O_2 \rightarrow 2COCl_2 + 2HCl$

β. $2CHCl_3 + 3/2O_2 \rightarrow 2COCl_2 + Cl_2 + H_2O$

γ. $CHCl_3 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + 3NaCl + 2H_2O$

Να σημειώσετε ποιες είναι οξειδοαναγωγικές και ποια δεν είναι.

β. Συμπλήρωση αντιδράσεων

30. Να συμπληρώσετε όσες από τις ακόλουθες αντιδράσεις γίνονται:

α. $Mg + HCl \rightarrow$

β. $Cu + HBr \rightarrow$

γ. $Fe + H_2SO_4(\text{αρ}) \rightarrow$

δ. $Cl_2 + MgI_2 \rightarrow$

ε. $I_2 + NaBr \rightarrow$

στ. $Zn + CuSO_4 \rightarrow$

ζ. $F_2 + MgCl_2 \rightarrow$

η. $Br_2 + NaF \rightarrow$

θ. $Cu + AgNO_3 \rightarrow$

ι. $Cl_2 + Al_2S_3 \rightarrow$

31. Να βρείτε τους συντελεστές των επόμενων αντιδράσεων:

$P + HNO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{αραιό}} H_3PO_4 + NO$

$Al + HNO_3 \xrightarrow{\text{αραιό}} Al(NO_3)_3 + NO + H_2O$

$FeO + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$

$MnO_2 + HBr \rightarrow MnBr_2 + Br_2 + H_2O$

$KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + S + H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$

32. Να συμπληρώσετε τις επόμενες αντιδράσεις:

$P + HNO_3 \xrightarrow{\text{αραιό}} H_3PO_4 + \ldots$

$C + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{πυκνό}} CO_2 + \ldots$

$Ag + HNO_3 \xrightarrow{\text{αραιό}}$

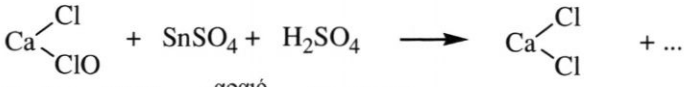
$KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow$

$K_2Cr_2O_7 + CO + H_2SO_4 \rightarrow$

33. Να συμπληρώσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$NaBrO + NH_3 \rightarrow N_2 + \ldots$

$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KCl + \ldots$



$Cu_2O + HNO_3 \xrightarrow{\text{αραιό}} Cu(NO_3)_2 + \ldots$

$FeO + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{πυκνό}} Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$

34. Να συμπληρώσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$SO_2 + H_2S \rightarrow S + S + \ldots$

$SO_2 + Mg \rightarrow MgO + \ldots$

$SO_2 + HNO_3 \xrightarrow{\text{πυκνό}} NO_2 + \ldots$

$SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

35. Να συμπληρώσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$H_2O_2 + HI \rightarrow I_2 +$

$H_2O_2 + FeCl_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 +$

$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 +$

36. Κατά την αντίδραση χλωρίου με πυκνό διάλυμα ΚΟΗ σχηματίζεται ΚCl και $KClO_3$.

$Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO_3$

Να βρείτε ποιο στοιχείο ανάγεται και ποιο οξειδώνεται στην αντίδραση αυτή και να προσπαθήσετε να τη συμπληρώσετε.

γ. Στοιχειομετρικά προβλήματα

37. Ποιος είναι ο όγκος του εκλυόμενου ΝΟ σε STP συνθήκες κατά την πλήρη διάλυση 21,6 g Ag σε αραιό διάλυμα νιτρικού οξέος;

1,49 L

38. 10 g ακάθαρτου χαλκού διαλύονται σε περίσσεια πυκνού θερμού διαλύματος H_2SO_4 και εκλύονται 3,36 L SO_2 σε STP συνθήκες. Ποια η % περιεκτικότητα του ακάθαρτου Cu σε καθαρό; (Θεωρούμε ότι οι προσμίξεις δεν αντιδρούν με το H_2SO_4).

95,25%

39. 20 g κράματος Cu-Zn προστίθενται σε περίσσεια διαλύματος HCl και εκλύονται 4,48 L H_2 σε STP συνθήκες. Ποια η % περιεκτικότητα του κράματος σε Cu;

35%

40. 27,95 g κράματος Cu-Ag διαλύονται πλήρως σε περίσσεια πυκνού διαλύματος H_2SO_4 και εκλύονται 4,48 L SO_2 σε STP συνθήκες. Ποια η σύσταση του κράματος;

6,35 g – 21,6 g

41. Μέταλλο Μ έχει ατομικό αριθμό 20 και είναι πιο αναγωγικό από το H_2. 8 g του Μ διαλύονται σε περίσσεια διαλύματος HCl και εκλύονται 4,48 L H_2 σε stp. Ποια είναι η σχετική ατομική μάζα του Μ;

40

42. Πόσος ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M που χρειάζεται για την πλήρη οξείδωση 200 mL διαλύματος $FeSO_4$ 0,5 M παρουσία H_2SO_4;

200 mL

43. 200 mL διαλύματος $KMnO_4$ (A) χρειάζονται για να οξειδώσουν πλήρως 40 mL διαλύματος $SnCl_2$ 0,2 M παρουσία HCl. Ποια η περιεκτικότητα του (A) σε mol L^{-1}; (Molarity)

0,016 M

* **44.** Αν γνωρίζουμε ότι 11,9 g Sn απαιτούν για να οξειδωθούν πλήρως σε μια και μόνη χλωριούχο ένωση $SnCl_x$ 400 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M παρουσία HCl, να υπολογίσετε ποιο είναι το x;

2

45. Να χαρακτηρίσετε κάθε σωστή πρόταση με ένα Σ και κάθε λανθασμένη με ένα Λ και να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α. Στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση οδεύουν τα κατιόντα.

β. Στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα οξείδωση.

γ. Στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση οδεύουν τα κατιόντα όπου ανάγονται.

δ. Στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα οξείδωση.

46. Να συμπληρώσετε τα κενά των επόμενων προτάσεων.

α. Κατά την ηλεκτρόλυση …….. ενέργεια μετατρέπεται σε χημική.

β. Στα γαλβανικά στοιχεία …… ενέργεια που ελευθερώνεται από μία …….. αντίδραση μετατρέπεται σε …….. ενέργεια.

γ. Η αγωγιμότητα των μεταλλικών αγωγών οφείλεται στα …….. ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο …… πλέγμα.

δ. Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών αγωγών οφείλεται στα …….. και συντελείται μέσω αντιδράσεων …….... που συντελούνται στα δύο …….. .

δ. Ασκήσεις Ηλεκτροχημείας

47. Ένα Faraday είναι:

α. Ποσότητα φορτίου ίση με 1 C.

β. Ποσότητα στοιχείου που ηλεκτρολυτικά αποτίθεται όταν περάσει φορτίο 96 500 C.

γ. Ποσότητα φορτίου 1 mol ηλεκτρονίων που είναι περίπου ίση με 96 500 C.

48. Σε κάθε έννοια της πρώτης στήλης να αντιστοιχίσετε μια έννοια της δεύτερης στήλης.

θετικά φορτισμένο	άνοδος
αναγωγή	κατιόν
αρνητικά φορτισμένο	ηλεκτρική ενέργεια→ χημική ενέργεια
οξείδωση	κάθοδος
ηλεκτρόλυση	χημική ενέργεια→ηλεκτρική ενέργεια
μπαταρία (γαλβανικό στοιχείο)	ανιόν

49. Ποσότητα φορτίου όταν περάσει από διάλυμα $AgNO_3$ προκαλεί απόθεση 5,4 g Ag. Ποια μάζα Cu θα αποτεθεί όταν η ίδια ποσότητα περάσει μέσα από διάλυμα $CuSO_4$; 1,5875 g

50. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος $CuSO_4$ με αδρανή ηλεκτρόδια εκλύεται στην άνοδο O_2. Όταν από το διάλυμα περάσει φορτίο 4 Faraday τότε θα ελευθερωθούν στην άνοδο:

α. 4 mol O_2.
β. 1 mol O_2.
γ. 2 mol O_2.
δ. 0,5 mol O_2.

Υπόδειξη: Προσέξτε $2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$.

51. Ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου όταν περάσει από διάλυμα $MgBr_2$ προκαλεί σχηματισμό 0,04 mol Br_2. Πόσα mol O_2 θα ελευθερωθούν όταν περάσει διπλάσια ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου μέσα από διάλυμα H_2SO_4, οπότε στην άνοδο γίνεται η αντίδραση: $2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ 0,04 mol

* **52.** Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος που περιέχει NaCl, $MgBr_2$ και KI, ποιο στοιχείο θα σχηματιστεί κατ' αρχή στην άνοδο; Ποιο στοιχείο θα σχηματιστεί στην κάθοδο;

53. Ηλεκτρολύεται διάλυμα $AgNO_3$ και χρησιμοποιείται ως άνοδος Ag και ως κάθοδος μεταλλικό πιρούνι που θέλουμε να επαργυρωθεί. Αν η ένταση του ρεύματος είναι 0,01 A και η μάζα του πιρουνιού αυξήθηκε κατά 0,108 g, πόσο χρόνο διάρκεσε η επαργύρωση; 9650 s

54. Αν ηλεκτρολυθεί διάλυμα που περιέχει $CuSO_4$ και $ZnSO_4$ για λίγο χρόνο με αδρανή ηλεκτρόδια, στα δύο ηλεκτρόδια θα ελευθερωθούν:

α. Cu και Zn.
β. Cu και H_2.
γ. Cu και O_2.
δ. Zn και O_2.

Γενικά Προβλήματα

* **55.** Σε ένα χημικό εργαστήριο υπάρχουν τρία δοχεία ένα κατασκευασμένο από χαλκό και δύο από αργίλιο. Στα δοχεία αυτά θέλουμε να αποθηκεύσουμε για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να αλλοιωθούν τα παρακάτω διαλύματα: 1. θειϊκό σίδηρο(ΙΙ), $FeSO_4$ 2. χλωριούχο κάλιο, KCl 3. θειϊκό μαγνήσιο, $MgSO_4$ 4. νιτρικό μαγνήσιο, $Mg(NO_3)_2$ 5.υδροχλωρικό οξύ, HCl. Σε ποιο είδος δοχείου πρέπει να αποθηκευτεί το κάθε διάλυμα. Να αιτιολογήσετε την απάντηση σας.

** **56.** α. Μεταλλικός Hg ανάγει $K_2Cr_2O_7$ παρουσία HCl. Αν κατά την αντίδραση παράγεται ένωση του μονοσθενούς Hg ή του δισθενούς Hg και 10 g Hg ανάγουν πλήρως 25 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1/3 M να βρεθεί ο αριθμός οξείδωσης του Hg.

β. Αν η οξείδωση του Hg γίνει σε διαφορετικές συνθήκες, ώστε να παράγεται μίγμα ενώσεων μονοσθενούς και δισθενούς Hg και 10 g Hg οξειδώνονται πλήρως από 45 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1/3 M να βρείτε το % ποσοστό του Hg που οξειδώνεται σε Hg^{2+}.

α. 1, β. 80%

** **57.** Έλασμα σιδήρου που ζυγίζει 5 g βυθίζεται σε διάλυμα $CuSO_4$, επιχαλκώνεται και μετά την επιχάλκωση ζυγίζει:

α. 4,9 g β. 5,075 g γ. 15 g

Ποια περίπτωση είναι σωστή και στην περίπτωση αυτή ποια είναι η μάζα του Cu που αποτέθηκε; (Στις αντιδράσεις απλής αντικατάστασης ο Fe παίρνει συνήθως το μικρότερο Α.Ο.).

β. 0,635 g

** **58.** Καίονται πλήρως 8 g S οπότε σχηματίζεται SO_2 το οποίο αντιδρά πλήρως με ίση ποσότητα υδατικού διαλύματος Cl_2 απαιτείται. Το διάλυμα που προκύπτει περιέχει δύο οξέα τα οποία εξουδετερώνονται πλήρως από διάλυμα NaOH 0,5 M. Ποιος είναι ο όγκος του διαλύματος NaOH που απαιτείται για την εξουδετέρωση;

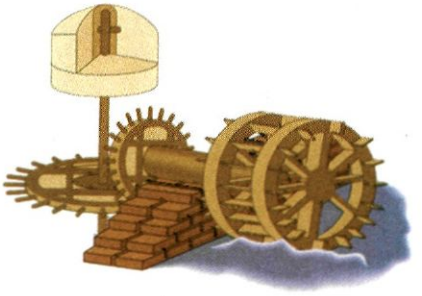
2L

** **59.** Ηλεκτρολύεται διάλυμα NaCl 5,85% w/w που ζυγίζει 2 kg επί χρόνο t =16 min και 5 s με ρεύμα έντασης I =2 A.

α. Ποιες είναι οι μάζες των αερίων που ελευθερώνονται στην άνοδο και την κάθοδο;

β. Ποια θα είναι η μάζα του διαλύματος μετά την ηλεκτρόλυση;

α. 0,02 g H_2, 0,71 g Cl_2,
β. 1999,27 g



Δραστηριότητα

Επιμετάλλωση

Η *επιμετάλλωση* είναι μια από τις διαδεδομένες βιομηχανικές ή ημιβιομηχανικές τεχνικές. Πολλά από τα αντικείμενα που χρησιμοποιούμε είναι επιμεταλλωμένα είτε για *προστασία από τη διάβρωση* είτε για λόγους αισθητικούς. Στην περιοχή αυτή της εφαρμοσμένης χημείας χρησιμοποιούνται όροι και εκφράσεις πιο πολύ τεχνικές παρά επιστημονικές. Εκείνο το οποίο ζητείται είναι να ερευνήσετε βιβλιογραφικά ή όπως αλλιώς θέλετε τους παρακάτω όρους. Επίσης να βρείτε στοιχεία για τον πρωτοπόρο του φαινομένου L. **Galvani.**

Γαλβανοπλαστική, Τενεκές , Λαμαρίνα και γαλβανισμένη λαμαρίνα, « γάνωμα» .

Αν το αντικείμενο το οποίο θα επιμεταλλωθεί δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού (όπως ξύλο ή γυαλί), πώς γίνεται η επικάλυψη ;

Θα χρησιμοποιούσατε επινικελωμένο σκεύος για να μαγειρέψετε;

Γιατί τα απόβλητα μιας βιομηχανίας επιχρωμίωσης είναι ιδιαίτερα επιβαρυντικά για το περιβάλλον.

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

18. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Λ, στ. Λ

19. γ

22. γ

27. γ

28. δ

29. οξειδοαναγωγικές: α, β

45. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ

50. β

52. I_2, H_2

54. γ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΟΞΕΙΟΔΑΝΑΓΩΓΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

1-12. Οι απαντήσεις προκύπτουν εύκολα από τη θεωρία.

Ερωτήσεις – ασκήσεις – προβλήματα

13. H_3PO_4: $3 + x + (-8) = 0$ ή $x = +5$
P_4: ο Α.Ο. στα ελεύθερα στοιχεία είναι 0
PH_3: $x + 3 = 0$ ή $x = -3$
H_3PO_3: $2 + x + (-6) = 0$ ή $x = +3$

14. MnO_2: $x + (-4) = 0$ ή $x = +4$
K_2MnO_4: $2 + x + (-8) = 0$ ή $x = +6$
$KMnO_4$: $1 + x + (-8) = 0$ ή $x = +7$

15. Στις 5 πρώτες ουσίες βρίσκεται εύκολα με βάση τα προηγούμενα.
Στη χλωράσβεστο: Ca(Cl)(ClO)
Το Cl στο Cl- έχει προφανώς Α.Ο. = -1
Το Cl στο ClO- έχει Α.Ο. = x όπου $x + (-2) = -1$ ή $x = +1$

16. Η συμπλήρωση των κενών γίνεται εύκολα μελετώντας τη θεωρία.

17. Με κανόνες που εφαρμόσαμε σε προηγούμενες ασκήσεις γίνεται εύκολα η αντιστοίχηση.

18. α. Προφανώς (Σ).
β. Υπάρχουν οξειδώσεις όπου δεν παρατηρείται πραγματική αποβολή ηλεκτρονίων (κατά το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών) (Λ).
γ. Προφανώς (Σ).
δ. Όπως και το β (Λ).
ε. Το οξειδωτικό οξειδώνει και το ίδιο ανάγεται (Λ).
στ. Όπως και το ε (Λ).

19. Εύκολα φαίνεται ότι η σωστή απάντηση είναι η (γ), γιατί το Na οξειδώνεται από $0 \rightarrow +1$ και προκαλεί αναγωγή.

20. Με τις γνώσεις της θεωρίας είναι εύκολο να γίνει η αντιστοίχηση.

21. Ο πρώτος ορισμός περιλαμβάνει πραγματική και φαινομενική αποβολή ηλεκτρονίων ενώ ο δεύτερος περιλαμβάνει μόνο πραγματική αποβολή ηλεκτρονίων.

22. Η (γ) όπου οι αριθμοί οξείδωσης παραμένουν σταθεροί.

23. Στην πρώτη ο C είναι αναγωγικό σώμα γιατί οξειδώνεται. Στην δεύτερη ο C είναι οξειδωτικό σώμα γιατί ανάγεται.

24. i. ο P αναγωγικό γιατί οξειδώνεται, το HNO_3 οξειδωτικό γιατί το N ανάγεται από $+5 \rightarrow +4$.
ii. CO αναγωγικό γιατί ο C οξειδώνεται, FeO οξειδωτικό γιατί ο Fe ανάγεται.
Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε το οξειδωτικό και αναγωγικό στις επόμενες αντιδράσεις.

25. Τα κενά συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

26. Τα κενά συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

27. Στη (γ) όπου το S ανάγεται από $+4 \rightarrow 0$.

28. Στη (δ) όπου το H ανάγεται από $+1 \rightarrow 0$.

29. Οξειδοαναγωγικές είναι: η (α) όπου ο C οξειδώνεται από $+2 \rightarrow +4$ και το O ανάγεται από $0 \rightarrow -2$ και η (β) όπου οξειδώνονται δύο στοιχεία, ο C από $+2 \rightarrow +4$ και ορισμένα άτομα χλωρίου από $-1 \rightarrow 0$, ανάγεται δε το O από $0 \rightarrow -2$.

30-35. Συμπληρώνουμε ορισμένες χαρακτηριστικές από αυτές τις αντιδράσεις, τις υπόλοιπες μπορείτε εύκολα να τις συμπληρώσετε αν

μελετήσετε τα παραδείγματα αυτά και όσα έχουμε αναφέρει στη θεωρία.

30. $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$ (Mg πιο αναγωγικό από το H_2).
$Cu + HBr \rightarrow$ δε γίνεται γιατί ο Cu είναι λιγότερο αναγωγικός από το H_2.
$Cl_2 + MgI_2 \rightarrow MgCl_2 + I_2$ (Cl_2 πιο οξειδωτικό από το I_2)
$I_2 + NaBr \rightarrow$ δε γίνεται (Br_2 πιο οξειδωτικό από το I_2)

31. $$3\overset{2+}{Fe}O + (1+9)H\overset{5+}{N}O_3 \longrightarrow 3\overset{2+}{Fe}(NO_3)_3 + 1\overset{2+}{N}O + 5H_2O$$
(1 x 3; 3 x 1)

$$2K\overset{7+}{Mn}O_4 + 5H_2\overset{2-}{S} + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5\overset{0}{S} + 2\overset{2+}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
(2 x 5; 5 x 2)

32. $$K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + 3\overset{2+}{C}O + 4H_2SO_4 \longrightarrow \overset{3+}{Cr_2}(SO_4)_3 + 3\overset{4+}{C}O_2 + K_2SO_4 + 4H_2O$$
(2 x 3; 3 x 2)

33. $$CaO\overset{1+}{Cl_2} + \overset{2+}{Sn}SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaCl_2 + \overset{4+}{Sn}(SO_4)_2 + H_2O$$
(2 x 1; 2 x 1)

34. $$\overset{4+}{S}O_2 + 2H_2\overset{2-}{S} \longrightarrow \overset{0}{S} + 2\overset{0}{S} + 2H_2O$$
(2 x 2; 4 x 1)

ή $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$

35. $$5H_2\overset{1-}{O_2} + 2K\overset{7+}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5\overset{0}{O_2} + 2\overset{2+}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
(1 x 10; 5 x 2)

36. Το Cl οξειδώνεται από 0 → +5 και ανάγεται από 0 → –1.

$$3\overset{0}{Cl_2} + 6KOH \longrightarrow 5K\overset{1-}{Cl} + 1K\overset{5+}{Cl}O_3 + 3H_2O$$

(5 x 1, 1 x 5)

Το Cl_2 δρα ως οξειδωτικό και αναγωγικό και η αντίδραση αυτή χαρακτηρίζεται αυτοοξειδοαναγωγή.

37. $3Ag + 4HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$

$$\frac{3 \cdot 108\ g}{21{,}6\ g} = \frac{22{,}4}{x} L \quad \Rightarrow x = 1{,}49\ L$$

38. $Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

$$\frac{63{,}5\ g}{x} = \frac{22{,}4\ L}{3{,}36\ L} \quad \Rightarrow x = 9{,}525\ g$$

$$\frac{10\ g}{100\ g} \text{ακαθ} = \frac{9{,}525\ g}{y} \text{καθ} \quad \text{ή} \quad y = 95{,}25\ g$$

και περιεκτικότητα 95,25%.

39. Ο Cu δεν αντιδρά με το HCl.

$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$

$$\frac{65\ g}{x} = \frac{22{,}4\ L}{4{,}48\ L} \quad \Rightarrow x = 13\ g$$

$$\text{Σε} \frac{20\ g}{100\ g} \text{κράματος υπάρχουν} \frac{7\ g}{y} Cu \quad \text{ή} \quad y = 35\ g$$

και περιεκτικότητα 35%.

40. Έστω ότι το μίγμα περιέχει x mol Cu και y mol Ag.

$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

x mol x mol

$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$

y mol $\frac{y}{2}$ mol

$$\left.\begin{array}{l} 63{,}5x + 108y = 27{,}95 \\ \left(x + \dfrac{y}{2}\right)22{,}4 = 4{,}48 \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{l} x = 0{,}1 \\ y = 0{,}2 \end{array}$$

Άρα $0{,}1 \cdot 63{,}5\ g = 6{,}35\ g\ Cu$

$0{,}2 \cdot 108\ g = 21{,}6\ g\ Ag$

41. Από την ηλεκτρονιακή δομή του $_{20}M(2, 8, 8, 2)$ προκύπτει ότι έχει Α.Ο. = +2 στις ενώσεις του.

$M + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2$

$$\frac{M_r\ g}{8\ g} = \frac{22{,}4\ L}{4{,}48\ L} \Rightarrow M_r = 40$$

42. $\dfrac{1000\ mL}{200\ mL} = \dfrac{0{,}5\ mol\ FeSO_4}{x}$ ή $x = 0{,}1\ mol$

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$\dfrac{2\ mol}{y} = \dfrac{10\ mol}{0{,}1\ mol}$ ή $y = 0{,}02\ mol$

$\dfrac{1000\ mL}{\omega} = \dfrac{0{,}1\ mol\ KMnO_4}{0{,}02\ mol}$ ή $\omega = 200\ mL$

43. $\dfrac{1000\ mL}{40\ mL} = \dfrac{0{,}2\ mol\ SnCl_2}{x}$ ή $x = 0{,}008\ mol$

$$2KMnO_4 + 5SnCl_2 + 16HCl \longrightarrow 2MnCl_2 + 5SnCl_4 + 2KCl + 8H_2O$$

$\dfrac{2\ mol}{y} = \dfrac{5\ mol}{0{,}008\ mol}$ ή $y = 0{,}0032\ mol$

και η συγκέντρωση $c = \dfrac{n}{V} = \dfrac{0{,}0032\ mol}{0{,}2\ L} = 0{,}016\ M$

44. $5Sn + xKMnO_4 + 8xHCl \longrightarrow xMnCl_2 + 5SnCl_x + xKCl + 4xH_2O$

$\dfrac{5 \cdot 119\ g}{11{,}9} = \dfrac{x\ mol}{0{,}4 \cdot 0{,}1\ mol}$ ή $x = 2$

45. Αν μελετήσουμε τη θεωρία είναι εύκολο να απαντήσουμε στις ερωτήσεις αυτές.

46. Απλή, στηρίζεται στη μελέτη της θεωρίας.

47. Πολύ απλή.

48. Στηρίζεται στους ορισμούς που αναφέρουμε στη θεωρία.

49. $$\frac{\frac{108}{1}\text{ g Ag}}{5{,}4\text{ g}} = \frac{\frac{63{,}5}{2}\text{ g Cu}}{x} \quad \text{ή } x = 1{,}5875\text{ g}$$

50. $$4OH^{-2} - 4e^{-} \longrightarrow O_2 + 2H_2O$$
4 Faraday 1 mol

Άρα, σωστό είναι το (β).

51. $$2Br^{-} \longrightarrow Br_2$$

$$\frac{2F}{x} = \frac{1\text{ mol}}{0{,}04\text{ mol}} \quad \text{ή } x = 0{,}08\text{ F}$$

$$2OH^{-} - 2e^{-} \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$\frac{2\text{ F}^{-}}{0{,}16\text{ F}} = \frac{0{,}5\text{ mol}}{y} \quad \text{ή } y = 0{,}04\text{ mol } O_2$$

52. Στην άνοδο θα σχηματιστεί I_2 και στην κάθοδο H_2.

53. $$\frac{96500\text{ C}}{x} = \frac{108\text{ g Ag}}{0{,}108\text{ g}} \quad \text{ή } x = 96{,}5\text{ C}$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{96{,}5\text{ C}}{0{,}01\text{ A}} = 9650\text{ s}$$

54. Η σωστή απάντηση είναι η (γ).

55. Στο δοχείο από χαλκό μπορούν να αποθηκευθούν όλα τα διαλύματα, ενώ στο δοχείο από αργίλιο μπορούν να αποθηκευθούν τα διαλύματα KCl, $MgSO_4$ και $Mg(NO_3)_2$.

56. α. $6Hg + xK_2Cr_2O_7 + 14xHCl \longrightarrow 6HgCl_x + 2xCrCl_3 + 2xKCl + 7xH_2O$

$$\frac{6.200g}{10\ g} = \frac{x\ mol}{\frac{25}{3000}\ mol} \Rightarrow x = 1$$

β. $6Hg + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 6HgCl + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$

$y\ mol \qquad \frac{y}{6}\ mol$

$3Hg + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 3HgCl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$

$\omega\ mol \qquad \frac{\omega}{3}\ mol$

$$\left.\begin{array}{ll} (y+\omega)\cdot 200 = 10 & (1) \\ \frac{y}{6} + \frac{\omega}{3} = \frac{45}{3000} & (2) \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{l} y = 0{,}01 \\ \omega = 0{,}04 \end{array}$$

$\alpha = \frac{0{,}04}{0{,}04 + 0{,}01} = 0{,}8 = 80\%$ οξειδώθηκε σε Hg^{2+}

57. $Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu$

α. $\frac{56\ g}{5\ g} = \frac{63{,}5\ g}{x} \Rightarrow x = 5{,}67\ g$

Αν αντιδράσει όλος ο σίδηρος θα παραχθούν 5,67 g Cu. Επομένως θα αντιδράσει ποσότητα σιδήρου μικρότερη από 5 g και το επιχαλκωμένο έλασμα θα ζυγίζει α g όπου $5 < \alpha < 5{,}67$. Επομένως θα ζυγίζει 5,075 g.

β. Αν αντιδράσουν y mol Fe θα έχουμε:

$Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu$

$y\ mol \qquad\qquad y\ mol$

$63{,}5x + 5 - 56x = 5{,}075 \Leftrightarrow y = 0{,}01$

Αποτέθηκαν δηλαδή $0{,}01 \cdot 63{,}5\ g = 0{,}635\ g$ Cu

58. Έχουμε 8 g S ή $\frac{8}{32}$ mol S = 0,25 mol S

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

0,25 mol 0,25 mol

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

0,25 mol 0,25 mol 0,5 mol

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

0,25 mol 0,5 mol

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

0,5 mol 0,5 mol

$$\frac{1\ L}{x} = \frac{0{,}5\ mol\ NaOH}{(0{,}5 + 0{,}5)\ mol} \Rightarrow x = 2\ L$$

59. $Q = I \cdot t = (16 \cdot 60 + 5) \cdot 2\ C = 1930\ C$

$$\frac{96500\ C}{1930\ C} = \frac{1\ g\ H_2}{x} = \frac{35{,}5\ g\ Cl_2}{y} \quad \text{ή } x = 0{,}02\ g \text{ και } y = 0{,}71\ g$$

Κατά την ηλεκτρόλυση η μάζα του διαλύματος ελαττώνεται γιατί απομακρύνονται H_2 και Cl_2.
Η μάζα του τελικού διαλύματος θα είναι
(2000 – 0,02 – 0,71) g = 1999,27 g.